

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TICONA GMBH
Patent- und Lizenzabteilung
Lyoner-Strasse 38
D-60528 Frankfurt am Main
ALLEMAGNE

| | |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year) 22 March 2001 (22.03.01) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference 1999/G014 | |
| International application No. PCT/EP00/05759 | International filing date (day/month/year) 21 June 2000 (21.06.00) |

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

| | | |
|---|----------------------------|--------------------------|
| Name and Address OSAN, Frank Hattersheimerstrasse 29 D-65779 Kelkheim Germany | State of Nationality DE | State of Residence DE |
| | Telephone No. | |
| | Facsimile No. | |
| | Teleprinter No. | |

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

| | | |
|---|----------------------|--------------------|
| Name and Address OSAN, Frank Margaretenweg 5 46499 Hamminkeln Germany | State of Nationality | State of Residence |
| | Telephone No. | |
| | Facsimile No. | |
| | Teleprinter No. | |

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

| | |
|---|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer Peggy Steunenberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|---|---|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

| | |
|---|---|
| Date of mailing (day/month/year) 15 February 2001 (15.02.01) | |
| International application No. PCT/EP00/05759 | Applicant's or agent's file reference 1999/G014 |
| International filing date (day/month/year) 21 June 2000 (21.06.00) | Priority date (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99) |
| Applicant OSAN, Frank et al | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 10 January 2001 (10.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Juan Cruz

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/018847

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999/G014 | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 05759 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/06/2000 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/06/1999 |
| Anmelder TICONA GMBH | | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprach durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die international Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung oder Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichten: Abb. Nr. 1

- ☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- ☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L23/04 C08F232/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 5 658 992 A (EHLERS JENS ET AL) 19. August 1997 (1997-08-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5 Spalte 3, Zeile 51-55 Spalte 3, Zeile 12-17 --- | 1,2 |
| X | DE 196 33 641 A (HOECHST AG) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 Seite 6, Zeile 52-60; Tabelle 2 --- | 1-5 |
| Y | US 5 869 586 A (WELLER THOMAS ET AL) 9. Februar 1999 (1999-02-09) Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 Spalte 9, Zeile 57 -Spalte 10, Zeile 10; Tabelle 1 --- -/- | 1-10 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| Y | US 5 498 677 A (WELLER THOMAS ET AL) 12. März 1996 (1996-03-12) Zusammenfassung; Ansprüche 1-12 Spalte 7, Zeile 15-20; Anspruch 12; Tabelle 1 | 1-10 |
| A | EP 0 849 074 A (HOECHST AG ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 24. Juni 1998 (1998-06-24) Zusammenfassung; Ansprüche 1-8 | 1-10 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05759

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5658992 | A | 19-08-1997 | DE 4309456 A | 29-09-1994 |
| | | | AT 154375 T | 15-06-1997 |
| | | | BR 9401198 A | 25-10-1994 |
| | | | CA 2119207 A | 25-09-1994 |
| | | | DE 59403069 D | 17-07-1997 |
| | | | EP 0617081 A | 28-09-1994 |
| | | | ES 2105380 T | 16-10-1997 |
| | | | JP 2534455 B | 18-09-1996 |
| | | | JP 6322190 A | 22-11-1994 |
| | | | SG 44823 A | 19-12-1997 |
| DE 19633641 | A | 26-02-1998 | CN 1227575 A | 01-09-1999 |
| | | | WO 9807768 A | 26-02-1998 |
| | | | EP 0920465 A | 09-06-1999 |
| US 5869586 | A | 09-02-1999 | DE 19546500 A | 19-06-1997 |
| | | | CA 2192771 A | 14-06-1997 |
| | | | CN 1151995 A | 18-06-1997 |
| | | | EP 0779306 A | 18-06-1997 |
| | | | JP 9176223 A | 08-07-1997 |
| | | | US 6020444 A | 01-02-2000 |
| US 5498677 | A | 12-03-1996 | DE 4304311 A | 18-08-1994 |
| | | | AT 165848 T | 15-05-1998 |
| | | | CA 2115194 A | 13-08-1994 |
| | | | DE 59405872 D | 10-06-1998 |
| | | | EP 0610813 A | 17-08-1994 |
| | | | ES 2119915 T | 16-10-1998 |
| | | | JP 6336508 A | 06-12-1994 |
| EP 0849074 | A | 24-06-1998 | DE 19652774 A | 25-06-1998 |
| | | | CA 2225186 A | 19-06-1998 |
| | | | JP 10237129 A | 08-09-1998 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TICONA GMBH

Patent- und Lizenzabteilung

Lyoner-Strasse 38 Ticona GmbH / Patents

D-60528 Frankfurt am Main

ALLEMAGNE Vorg.

Eing.: 19. JAN. 2001

☐ WV.☐ ablegen☐ Verteilung Vorabdruck

IMPORTANT NOTICE 21

| | | |
|--|---|---|
| Date of mailing (day/month/year) 11 January 2001 (11.01.01) | | |
| Applicant's or agent's file reference 1999/G014 | | |
| International application No. PCT/EP00/05759 | International filing date (day/month/year) 21 June 2000 (21.06.00) | Priority date (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99) |
| Applicant TICONA GMBH et al | | |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
11 January 2001 (11.01.01) under No. WO 01/02481

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

"Express Mail" mailing label
number ET284672057

Date of Deposit
-DECEMBER 18, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Assessors" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to the
Assistant Commissioner for Patents, P.O.
Box 2327, Arlington, VA 22202.

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Carrie A. McPherson

(19) World Intellectual Property Organization

International Bureau

WIPO

(43) International publication date

11 January 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) International publication number

WO 01/02481 A1

(51) International patent classification⁷: C08L 23/04, C08F 232/00

(21) International application number: PCT/EP00/05759

(22) International filing date: 21 June 2000 (21.06.2000)

(25) Language of filing: German

(26) Language of publication: German

(30) Data relating to the priority:
199 29 809.2 30 June 1999 (30.06.1999)

DE

(71) Applicant (for all designated States except US):
TICONA GMBH [DE/DE]; An der B 43, D-65451
Kelsterbach (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (US only): OSAN, Frank [DE/DE]; Hattersheimerstrasse 29, D-65779 Kelkheim (DE). BERGER, Klaus [DE/DE]; Starkeradweg 8, D-65843 Sulzbach (DE). RUCHATZ, Dieter [DE/DE]; Schmalenfeldweg 5a, D-42579 Heiligenhaus (DE). STARK, Oliver [DE/DE]; Dekan-Schuster-Strasse 47, D-63110 Rodgau (DE). NAKAMURA, Toru [JP/JP]; 13-201, Tsukushino 3 chome, Abiko-shi, Chiba 270-1164 (JP).

(81) Designated states (national): JP, KR, US.

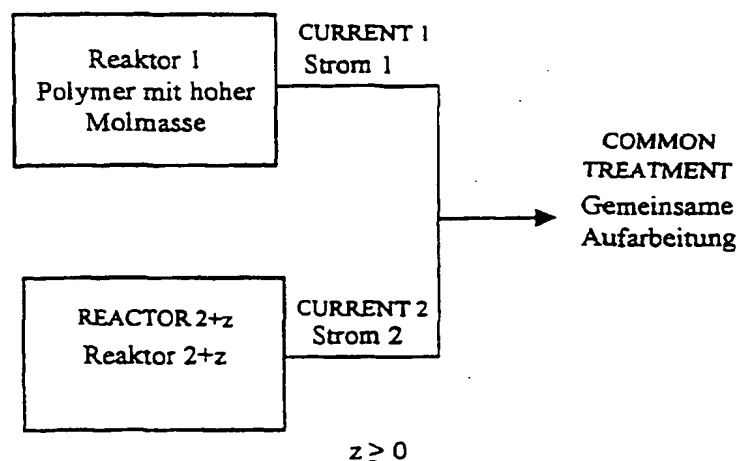
(84) Designated states (regional): European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[continued on next page]

As printed

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AMORPHOUS POLYOLEFINS WITH A WIDE MOLE WEIGHT DISTRIBUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG AMORPHER POLYOLEFINE MIT BREITER MOLMASSENVERTEILUNG



1 REACTOR 1
POLYMER OF HIGH MOLECULAR WEIGHT

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a bimodal or multimodal mixture of amorphous polyolefins of different mole weights. According to the inventive method, at least one amorphous polyolefin of high molecular weight is contacted in a solution with at least one amorphous polyolefin of low molecular weight and is mixed and the solvent is removed.

[continued on next page]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Published:

- With the International Search Report.

For an explanation of the two-letter codes and the other abbreviations, reference is made to the explanations ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the beginning of each regular edition of the PCT Gazette.

1001334 2488700

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches von amorphen Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse, wobei mindestens ein amorphes Polyolefin mit hoher Molekularmasse mit mindestens einem amorphen Polyolefin mit niedriger Molekularmasse in Lösung in Kontakt gebracht und gemischt werden und das Lösungsmittel anschließend entfernt wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|---|
| Applicant's or agent's file reference 1999/G014 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/EP00/05759 | International filing date (day/month/year) 21 June 2000 (21.06.00) | Priority date (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 23/04, C08F 232/00 | | |
| Applicant TICONA GMBH | | |

| | |
|--|--|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.</p> | |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> | |

| | |
|--|--|
| Date of submission of the demand 10 January 2001 (10.01.01) | Date of completion of this report 16 August 2001 (16.08.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

THIS PAGE BLANK (USP 10)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05759

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages _____ 1-19 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____ 1-12 _____, filed with the letter of _____ 25 July 2001 (25.07.2001)
- ☒ the drawings:
 pages _____ 1/2,2/2 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

Continuation of: Box I.5.

34'L

1. Apart from the fact that the viscosity ratio of at least two amorphous polyolefins of different molar weights cannot be smaller than 0.005 **and** greater than 4 (what would be correct would be smaller than 0.005 **or** greater than 4), the addition of the viscosity ratio in Claim 1 contravenes PCT Article 34(2)(b), since this amendment goes beyond the disclosure in the international application as filed. The viscosity ratio mentioned on page 1 relates to the prior art and not to the method as per the present application. The application contains no basis for transferring the prior art value to the method as per Claim 1. In addition, the prior art refers to subsidiary and main components of the mixture. Claim 1 of the present application contains no information on the proportions of the polymers.
2. When the reactors are connected in parallel, it is not important in which reactor the amorphous polyolefin with a high molar weight is produced. When connected in series, the sequence of the reactors is, however, decisive. Page 11, lines 22-25 of the description states that the amorphous polyolefin with a high molar weight is produced in the **first** reactor. This sequence is not taken into consideration in the amended Claim 1. The present application, however, contains no basis for any sequence in a series

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

connection (PCT Article 34(2)(b)).

3. The basis for method elements a) and b) added to Claim 1 can be found on pages 11 and 12. Nevertheless, the description specifies the method as being only for amorphous polyolefins with a high molar weight of $VZ > 100 \text{ ml/g}$ and $M_w > 100\,000 \text{ g/mol}$. These parameters are not specified in the amended Claim 1. There appears to be no basis for such a generalisation (PCT Article 34(2)(b)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

| | | | |
|-------------------------------|--------|-----------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 4, 5 | YES |
| | Claims | 1-3, 6-12 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 1-12 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-12 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations**1. Reference is made to the following documents:**

D1: EP-A-0 407 870 (cited on page 8 of the application)

D2: US-A-5 658 992

D3: DE-A-196 33 641.

2. The examination of novelty and inventive step can be based only on the original Claim 1, since the amended Claim 1 does not meet the requirements of PCT Article 34(2)(b) (see Box I).

3. Claim 1 relates to a method for producing a bimodal or multimodal mixture of amorphous polyolefins by mixing different amorphous polyolefins in solution.

A person skilled in the art is aware from D1 (page 12, lines 46-55) that amorphous cycloolefin polymers can form a polymer alloy with other polymers. This process occurs either in the melt or in solution. In Example 48 of D1, a polymer alloy is produced from two different amorphous cycloolefin polymers with a VZ of 65 and 110 cm³/g by kneading. The alloy obtained is transparent and has only one

THIS PAGE BLANK (USPTO)

glass stage at 149°C, i.e. the alloy is homogeneous. Consequently, the overall content of the application (Example 48 in combination with page 12, lines 46-55) is prejudicial to the novelty of the subject matter of Claims 1-3 and 6-12.

4. Even if novelty could be established for Claim 1, the subject matter of the present application appears not to involve an inventive step.
- 4.1 The difference in the molar weights of the starting components is not important in the method as per Claim 1, i.e. the method also comprises the mixing of two amorphous polyolefins with slightly different molar weights. As indicated by the applicant on page 1 of the application, the mixing of two amorphous polyolefins with little difference in their molar weights involves no difficulties for a person skilled in the art and occurs in the melt. At least in this case, mixing in solution is a non-inventive alternative that is known to a person skilled in the art from D1.
- 4.2 Even if there is a clear difference in the viscosity number, it is questionable whether Claim 1 taken as a whole involves an inventive step. Mixing in solution appears to involve an advantage over mixing in the melt only when the quantity ratios are precisely defined. In Example 48 of D1, mixing in the melt of 50 wt.% of a polymer with a high molecular weight and 50 wt.% of a polymer with a low molecular weight produces a transparent, homogeneous alloy. The difficulties mentioned by the applicant in the description clearly do not occur. This is confirmed by comparative Example 3 of the present

THIS PAGE BLANK (USPTO)

application. In said example also, a transparent, homogeneous product is obtained by melting a 1:1 mixture of materials with clearly different viscosity numbers (85 and 15). It is therefore clear that mixing in solution does not have any technical advantages over mixing in the melt, at least not over the entire range claimed. In these cases, mixing in solution is an obvious alternative, and therefore the present claims do not involve an inventive step over the entire range claimed (PCT Article 33(3)).

5. Documents D2 and D3 which are listed in the international search report appear to be less relevant, since the polyethylenes mentioned in D2 are not amorphous and the elastomers described in D3 appear to have at least crystalline regions.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The page numbering for the figures is incorrect. Although there are three figures, they appear on only two sheets. The correct numbering would be 1/2 and 2/2.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/0188475 T

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

| | | |
|--|--|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999/G014 | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05759 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/06/2000 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/06/1999 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L23/04 | | |
| Anmelder TICONA GMBH et al. | | |

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

| | |
|--|--|
| Datum der Einreichung des Antrags 10/01/2001 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16.08.2001 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Sieber, W Tel. Nr. +49 89 2399 8519  |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-19 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 eingegangen am 30/07/2001 mit Schreiben vom 25/07/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/2,2/2 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).
siehe Beiblatt

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | | |
|--------------------------------|-----------------|----------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche | 4,5 |
| | Nein: Ansprüche | 1-3,6-12 |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche | |
| | Nein: Ansprüche | 1-12 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche | 1-12 |
| | Nein: Ansprüche | |

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt I

Grundlage des Bescheides

1. Abgesehen davon, daß das Viskositätsverhältnis von mindestens zwei amorphen Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse nicht kleiner als 0,005 **und** größer als 4 sein kann (richtig wäre wohl kleiner als 0,005 **oder** größer als 4), steht die Einfügung des Viskositätsverhältnisses in den Anspruch 1 im Widerspruch zu Artikel 34(2)(b) PCT, da diese Änderung über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht. Das auf Seite 1 erwähnte Viskositätsverhältnis bezieht sich auf den Stand der Technik und nicht auf das Verfahren der vorliegenden Anmeldung. Die Anmeldung enthält keinerlei Basis dafür, den Wert aus dem Stand der Technik auf das Verfahren gemäß Anspruch 1 zu übertragen. Außerdem wird im Stand der Technik von Neben- und Hauptbestandteil der Mischung gesprochen. Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung enthält keine Angaben über die Anteile der Polymeren.
2. Bei einer Parallelschaltung der Reaktoren spielt es keine Rolle, in welchem Reaktor das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse hergestellt wird. Bei einer Reihenschaltung ist die Reihenfolge der Reaktoren aber entscheidend. So wird in der Beschreibung auf Seite 11, Zeilen 22-25 ausgeführt, daß im **ersten** Reaktor das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse hergestellt wird. Diese Reihenfolge ist im geänderten Anspruch 1 nicht berücksichtigt. Für eine beliebige Reihenfolge bei einer Reihenschaltung findet sich in der vorliegenden Anmeldung aber keine Stütze (Art.34(2)(b) PCT).
3. Die Basis für die in Anspruch 1 eingefügten Verfahrenselemente a) und b) findet sich auf den Seiten 11 und 12. Allerdings werden in der Beschreibung die Verfahren nur für amorphe Polyolefine mit hoher Molmasse von $VZ > 100 \text{ ml/g}$ und $M_w > 100000 \text{ g/mol}$ ausgeführt. Diese Parameter werden nicht im geänderten Anspruch 1 genannt. Die Basis für eine Verallgemeinerung scheint nicht gegeben (Art.34(2)(b) PCT).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:
 - D1 EP-A-0 407 870 (zitiert auf Seite 8 der Anmeldung)
 - D2 US-A-5 658 992
 - D3 DE-A-196 33 641.
2. Die Prüfung auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit kann nur anhand des ursprünglichen Anspruchs 1 erfolgen, da der geänderte Anspruch 1 nicht die Erfordernisse des Art.34(2)(b) PCT erfüllt (siehe Punkt I).
3. Anspruch 1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches amorpher Polyolefine durch Mischen der verschiedenen amorphen Polyolefine in Lösung.

Aus D1 (Seite 12, Zeilen 46-55) weiß der Fachmann, daß amorphe Cycloolefinpolymere mit anderen Polymeren eine Polymerlegierung bilden können. Dies erfolgt entweder in der Schmelze oder in Lösung. In Beispiel 48 von D1 wird aus zwei unterschiedlichen amorphen Cycloolefinpolymeren mit VZ 65 bzw. 110 cm³/g durch Kneten eine Polymerlegierung hergestellt. Die erhaltene Legierung ist transparent und hat nur eine Glasstufe bei 149°C, d.h. die Legierung ist homogen. Somit ist der Gesamtinhalt der Anmeldung (Beispiel 48 in Kombination mit Seite 12, Zeilen 46-55) neuheitsschädlich für den Gegenstand der Ansprüche 1-3 und 6-12.
4. Selbst wenn Neuheit für den Anspruch 1 hergestellt werden könnte, scheint der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit zu beruhen.
 - 4.1 Der Unterschied in den Molmassen der Ausgangskomponenten spielt bei dem Verfahren gemäß Anspruch 1 keine Rolle, d.h. das Verfahren umfaßt auch das Mischen zweier amorpher Polyolefine mit einem geringen Unterschied in den Molmassen. Wie die Anmelderin selbst auf Seite 1 der Anmeldung schildert,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

bereitet dem Fachmann das Mischen zweier amorpher Polyolefine mit geringer Differenz in der Molmasse keine Schwierigkeiten und erfolgt in der Schmelze. Zumindest für diesen Fall stellt das Mischen in Lösung eine nicht erfinderische Alternative dar, die dem Fachmann aus D1 bekannt ist.

- 4.2 Aber auch für den Fall eines deutlichen Unterschieds in der Viskositätszahl ist die erfinderische Tätigkeit für einen Anspruch 1 in seiner gesamten Breite fraglich. Das Mischen in Lösung scheint nämlich nur bei ganz bestimmten Mengenverhältnissen einen Vorteil gegenüber dem Mischen in der Schmelze zu erbringen. So wird im Beispiel 48 von D1 Beim Vermischen in der Schmelze von 50 Gew.-% eines Polymers mit hohem Molekulargewicht und 50 Gew.-% eines Polymers mit niedrigem Molekulargewicht eine transparente, homogene Legierung erhalten. Die von der Anmelderin in der Beschreibung angeführten Schwierigkeiten treten offensichtlich nicht auf. Bestätigt wird dies durch das Vergleichsbeispiel 3 der vorliegenden Anmeldung. Hier wird ebenfalls aus einer 1:1 Mischung mit deutlichem Unterschied in den Viskositätszahlen (85 und 15) ein transparentes, homogenes Produkt durch Schmelzen erhalten. Somit ist klar, daß das Mischen in Lösung zumindest nicht im gesamten beanspruchten Bereich technische Vorteile gegenüber dem Mischen in der Schmelze aufweist. In diesen Fällen ist das Mischen in Lösung eine naheliegende Alternative, so daß die vorliegenden Ansprüche über den gesamten beanspruchten Bereich nicht die erforderliche erfinderische Tätigkeit aufweisen (Art.33(3) PCT).
5. Die im internationalen Recherchebericht erwähnten Dokumente D2 und D3 scheinen weniger relevant zu sein, da die in D2 erwähnten Polyäthylene nicht amorph sind und die in D3 beschriebenen Elastomere zumindest kristalline Bereiche aufzuweisen scheinen.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Die Numerierung der Blätter der Abbildungen ist falsch. Es sind zwar drei Abbildungen, aber insgesamt nur zwei Blätter. Die korrekte Numerierung wäre 1/2 und 2/2.

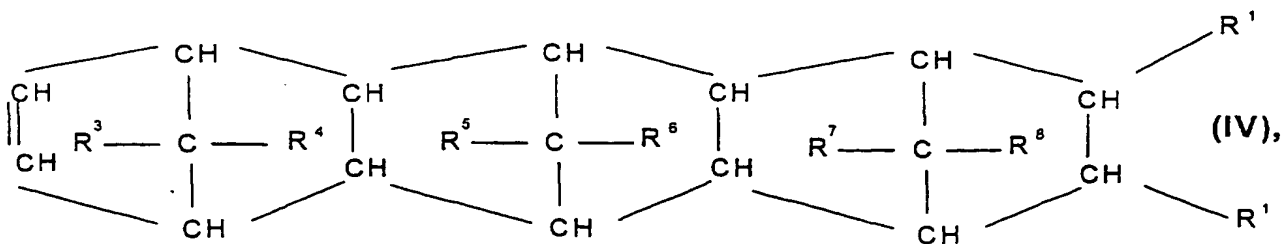
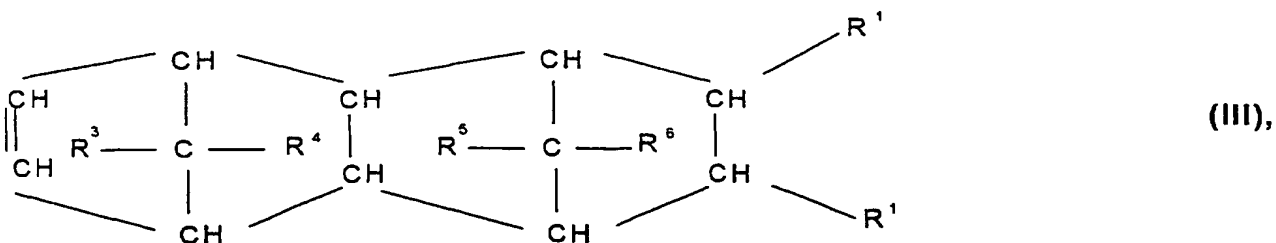
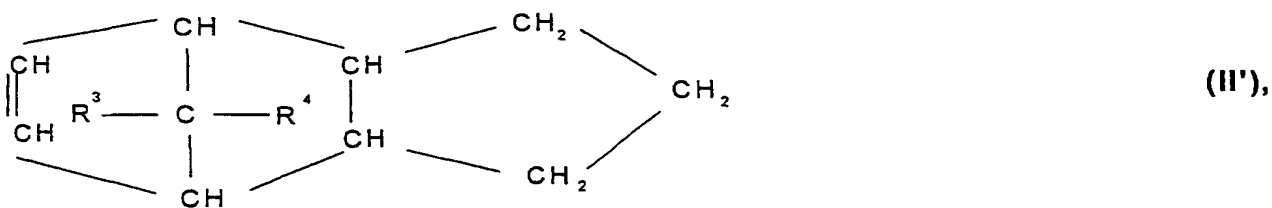
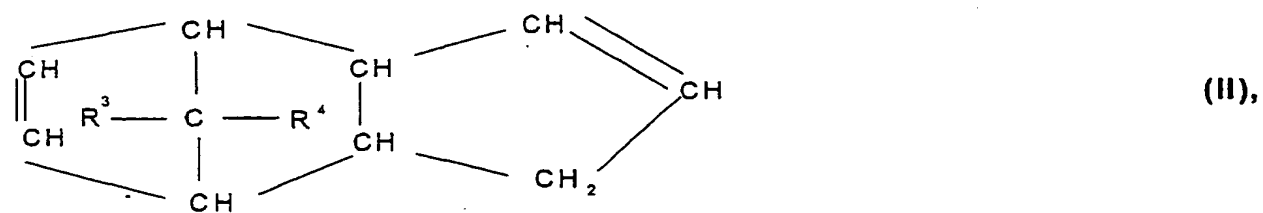
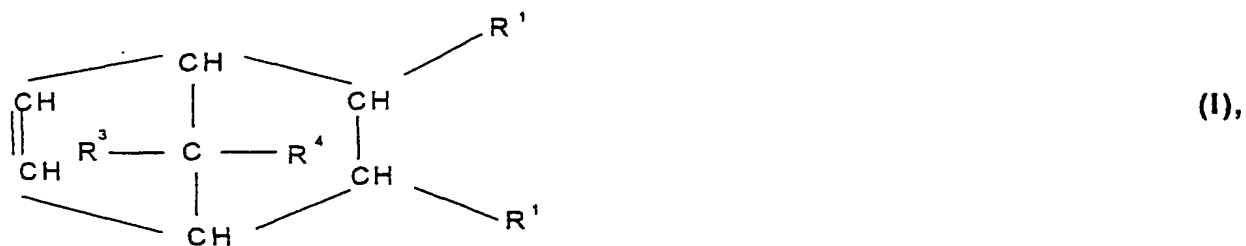
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches von zwei oder mehreren amorphen Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse, wobei das Viskositätsverhältnis von mindestens zwei amorphen
5 Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse kleiner als 0,005 und größer als 4 ist, und wobei a) durch Parallelschaltung oder Reihenschaltung zweier oder mehrerer Reaktoren, bei denen in einem Reaktor das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse durch Lösungspolymerisation hergestellt wird und in den anderen Reaktoren die anderen Bestandteile der Mischung erzeugt werden, die
10 Polyolefine in Lösung gemischt werden, oder b) in einem Reaktor, in dem das das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse durch Lösungspolymerisation hergestellt wird und im Auslauf des Reaktors die anderen Bestandteile der Mischung in Form einer Polymerlösung zudosiert werden, und die gemäß a) oder b) erhaltene Lösung des Polymergemisches homogenisiert und das Lösungsmittel abgetrennt
15 wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 80 ml/g und eine M_w von > 90 000 g/mol aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 100 ml/g und eine M_w von > 100 000 g/mol aufweist.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 120 ml/g und eine M_w von > 120 000 g/mol aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 150 ml/g, eine M_w von > 150 000 g/mol aufweist.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das amorphe Polyolefin ein Cycloolefincopolymer ist.

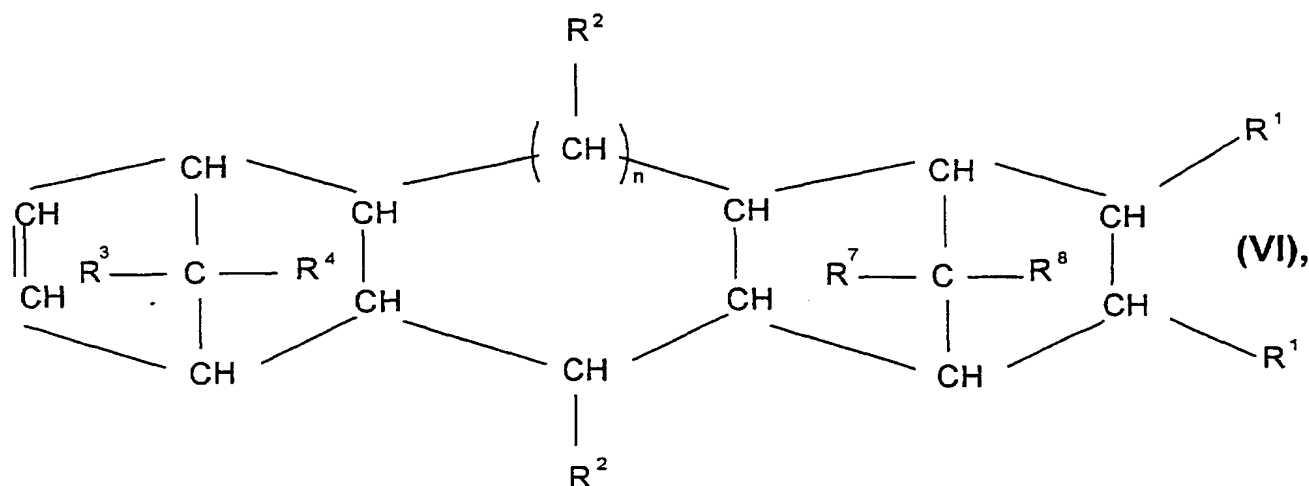
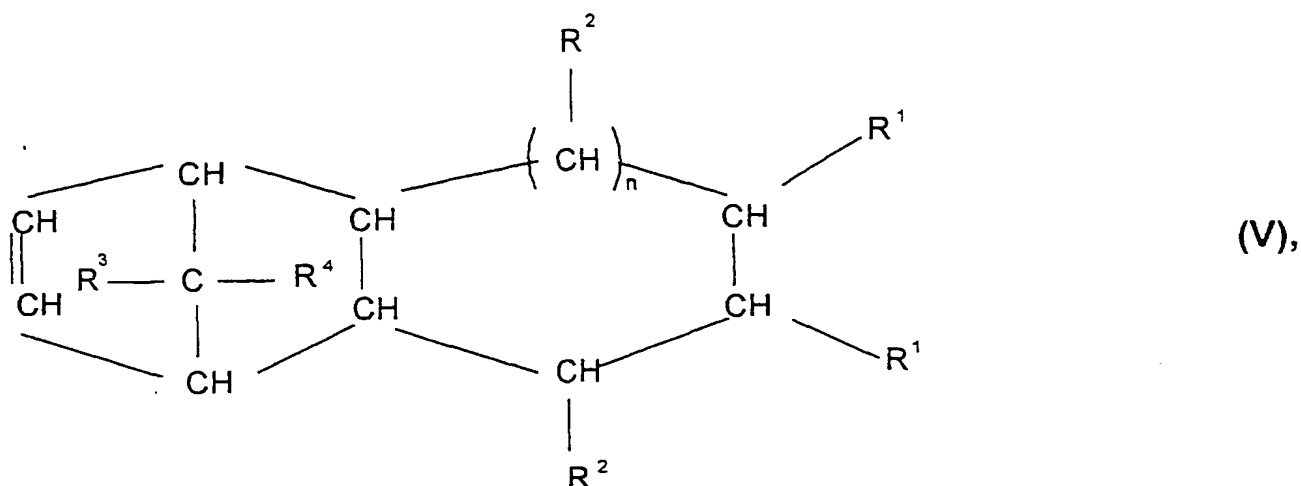
THIS PAGE BLANK (USPTO)

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei das bimodale oder multimodale Gemisch mindestens ein Cycloolefincopolymer, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



THIS PAGE BLANK (USP10,

22



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und gegebenenfalls enthaltend bis zu 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII

THIS PAGE BLANK (USPTO)



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten, enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Cycloolefincopolymere bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



10 worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die cyclischen und polycyclischen Olefine eine oder mehrere der Gruppen Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen aufweisen.

- 15 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII, enthalten.

- 20 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten

THIS PAGE BLANK (USPTO)

von Olefinen mit einer Norbornengrundstruktur, bevorzugt von Norbornen, Tetracyclododecen, Vinylnorbornen oder Norbornadien.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei die

- 5 Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Ethylen oder Propylen, besonders bevorzugt Ethylen.

10

15

20

THIS PAGE BLANK (USFIC)

ableiten von Olefinen mit einer Norbornengrundstruktur, bevorzugt von Norbornen, Tetracyclododecen, Vinylnorbornen oder Norbornadien.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Ethylen oder Propylen, besonders bevorzugt Ethylen.
10. Kunststofffertigteile hergestellt aus einem bimodalen oder multimodalen Gemisches von zwei oder mehreren amorphen Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse, das nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt wurde.



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten, enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Cycloolefincopolymere bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII

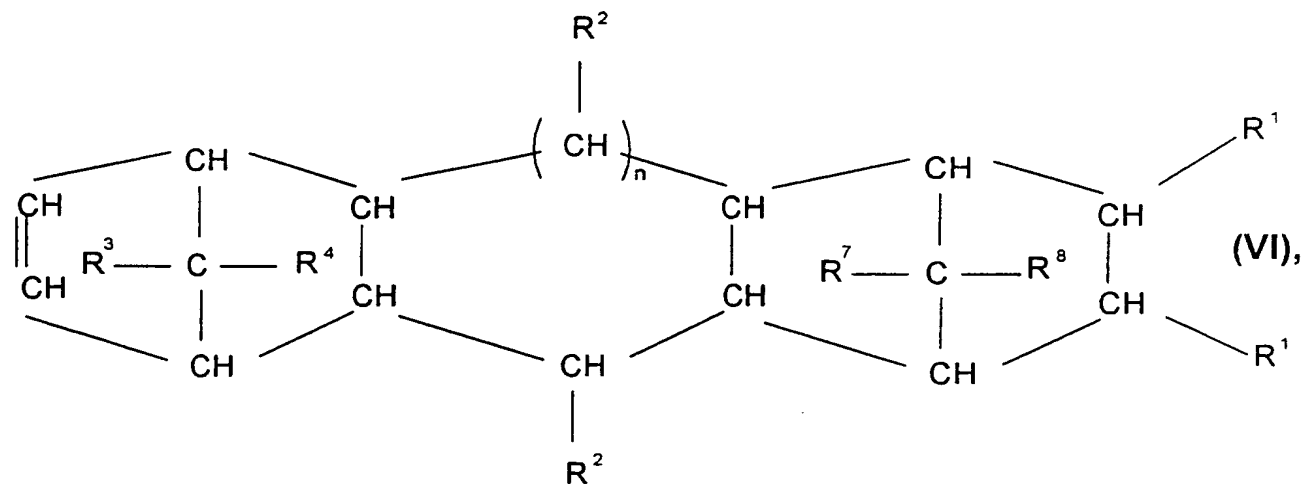
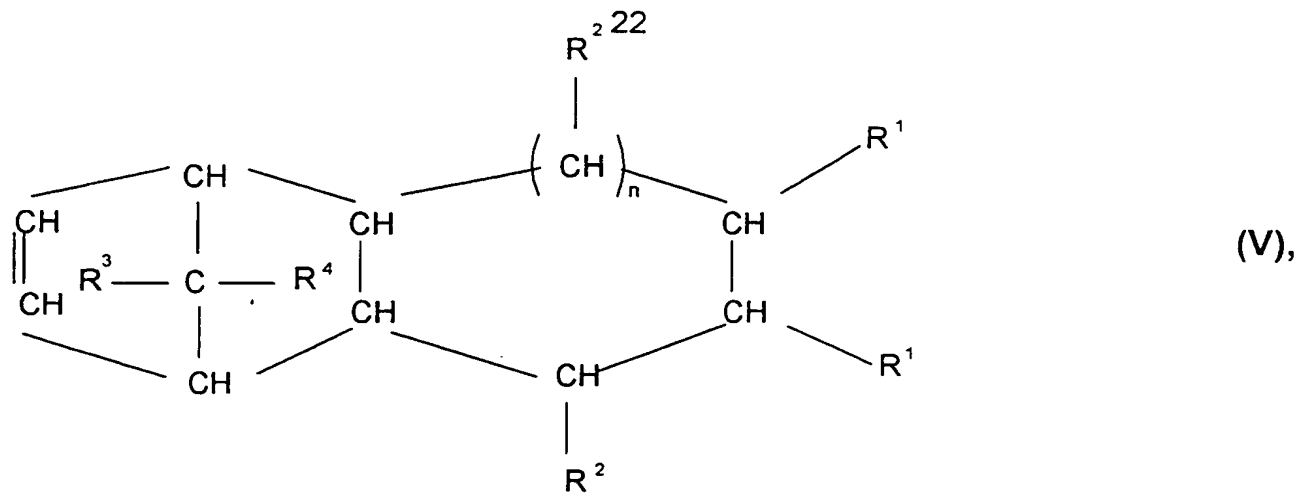


worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die cyclischen und polycyclischen Olefine eine oder mehrere der Gruppen Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen aufweisen.

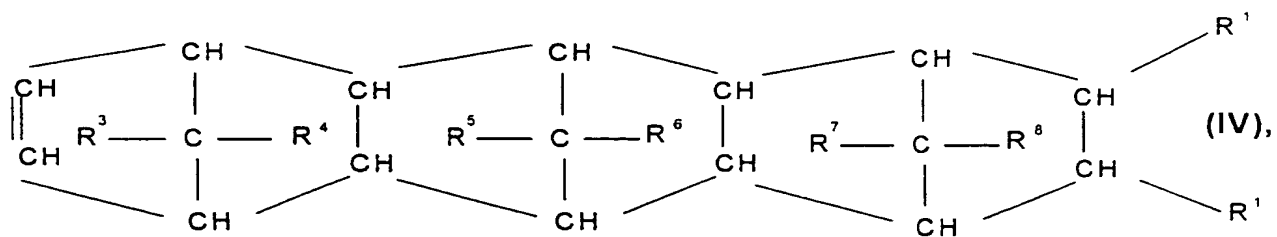
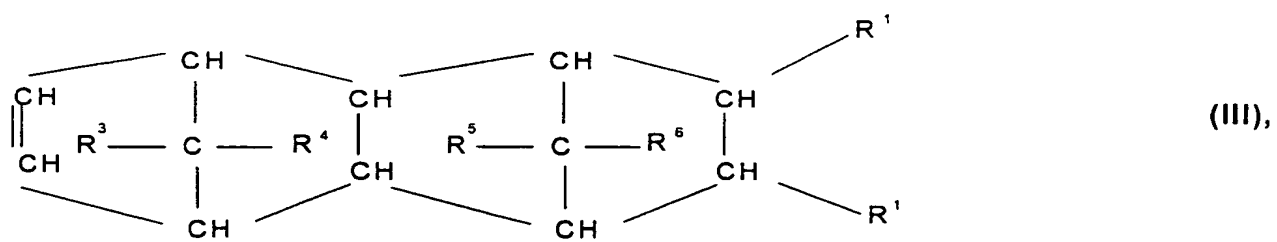
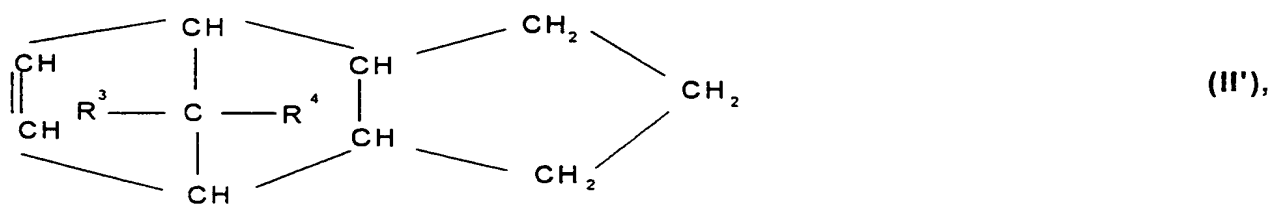
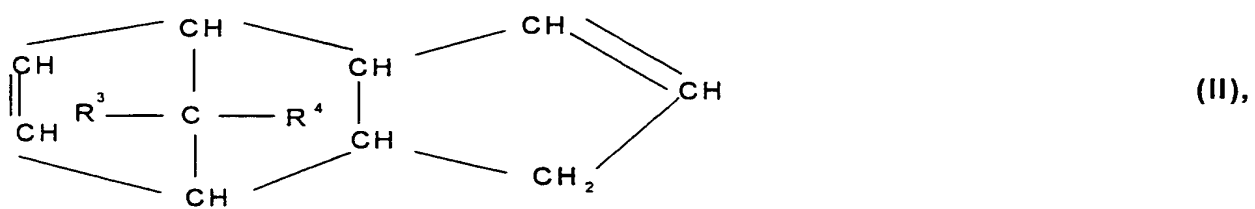
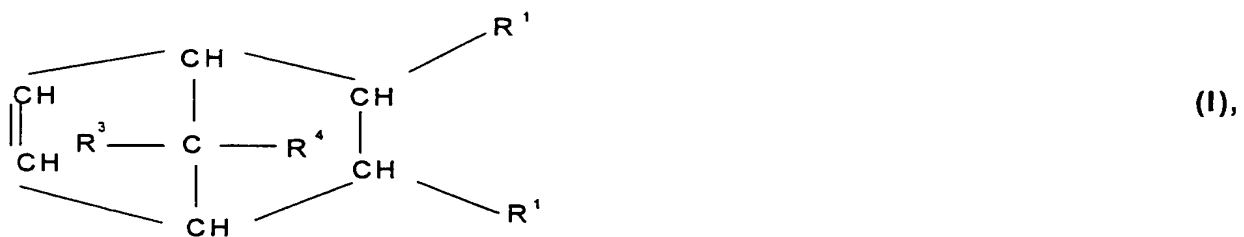
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII, enthalten.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen

- 5 gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und gegebenenfalls enthaltend bis zu 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen
- 10 Olefinen der Formel VII



Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches von zwei oder mehreren amorphen Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse, wobei mindestens ein amorphes Polyolefin mit hoher Molekularmasse mit
5 mindestens einem amorphen Polyolefin mit niedriger Molekularmasse in Lösung in Kontakt gebracht und gemischt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 80 ml/g, eine M_w von > 90000 g/mol, bevorzugt eine VZ > 120 ml/g, eine M_w von > 120000 g/mol, besonders bevorzugt ein VZ
10 > 150 ml/g, eine M_w von > 150000 g/mol aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das amorphe Polyolefin ein Cycloolefincopolymer ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei das bimodale oder multimodale Gemisch mindestens ein Cycloolefincopolymer,
15 enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI

Tabelle 1

| Beispiel (B) Vergleichsbeispiel (V) | Transparenz (%) | Haze (%) |
|--|--------------------|-------------|
| B1 | 93,3 | 2,5 |
| B2 | 93,0 | 2,8 |
| B3 | 93,5 | 2,4 |
| B4 | 94,0 | 1,9 |
| B5 | 92,9 | 3,0 |
| B6 | 93,2 | 2,8 |
| V1 | 89,9 | 8,8 |
| V2 | 91,4 | 3,8 |
| V3 | 92,8 | 3,0 |
| V4 | 87,3 | 9,8 |
| V5 | 88,7 | 5,8 |
| V6 | 90,7 | 5,3 |

lichtstreuende Tröpfchen auf. Die Transparenz beträgt 90,7 % und der Haze 5,3 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 7

5 Es wird versucht ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ von 200 ml/g und einer Glasktemperatur von 65 °C bei einer Temperatur von 310 °C und einer Scherspannung von $2,7 \times 10^5$ Pa durch eine 1*1mm Düse zu extrudieren. Der extrudierte Schmelzestrang ist stark braun gefärbt und zeigt eine sehr starke Strukturierung der Oberfläche. Es wird eine Viskosität von 100000 Pas und ein MFI $0,27 \text{ cm}^3/10\text{min}$ bestimmt. Bei 280 °C wird überhaupt kein Strang erhalten. Ein
10 solches Produkt kann demnach nur äußerst schwierig in der Schmelze verarbeitet werden.

Die Unterschiede in den Materialeigenschaften, insbesondere der optischen Eigenschaften zwischen Produkten, hergestellt nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen, werden in der nachstehenden Tabelle 1 dargestellt.

vermischt, so daß die Endmischung zu 50% aus dem höhermolekularen amorphen Polyolefin besteht. Die Transparenz beträgt 92,8 % und der Haze 3,0 %. Dies ist ein Zeichen der ausreichenden Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 4

- 5 Mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 wird versucht 85 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 20 ml/g und einer Glasktemperatur von 63 °C mit 5 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 81 ml/g und der Glasktemperatur von 75 °C und 10 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 115 ml/g und der Glasktemperatur von 75 °C zu
- 10 vermischen. Der extrudierte Strang weist eindeutig nicht aufgeschmolzene, stärker lichtstreuende Tröpfchen auf. Die Transparenz beträgt 87,3 % und der Haze 9,8 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 5

- 15 Mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 wird versucht 80 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 20 ml/g und einer Glasktemperatur von 63 °C mit 5 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 81 ml/g und der Glasktemperatur von 75 °C und 15 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 115 ml/g und der Glasktemperatur von 75 °C zu
- 20 vermischen. Der extrudierte Strang weist eindeutig nicht aufgeschmolzene, stärker lichtstreuende Tröpfchen auf. Die Transparenz beträgt 88,7 % und der Haze 5,8 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 6

- 25 Mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 wird versucht 70 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 20 ml/g und einer Glasktemperatur von 63 °C mit 15 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 81 ml/g und der Glasktemperatur von 75 °C und 15 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 115 ml/g und der Glasktemperatur von 75 °C zu
- vermischen. Der extrudierte Strang weist eindeutig nicht aufgeschmolzene, stärker

diesem Produkt besitzt einen Transparenz von 93,2 % und einen Haze von 2,8 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 1

- Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 80 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 100000 g/mol und einer Glasstemperatur von 75 °C wird in der Schmelze mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 mit einem anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C vermischt, so daß die Endmischung zu 10% aus dem höhermolekularen amorphen Polyolefin besteht. . Der extrudierte Schmelzetrang weist eindeutig nicht aufgeschmolzene, stärker lichtstreuende Tröpfchen auf. Die Transparenz beträgt 89,9 % und der Haze 8,8 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 2

- Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 80 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 100000 g/mol und einer Glasstemperatur von 75 °C wird in der Schmelze mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 mit einem anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C vermischt, so daß die Endmischung zu 20% aus dem höhermolekularen amorphen Polyolefin besteht. Die Transparenz beträgt 91,4 % und der Haze 3,8 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 3

- Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 80 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 100000 g/mol und einer Glasstemperatur von 75 °C wird in der Schmelze mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 mit einem anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C

kontinuierlich als 10 Gew %ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine 20 Gew%ige Lösung eines anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 55 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 60000 g/mol und der Glasstemperatur von 135 °C in Dekalin so

- 5 zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 10 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besitzt eine Transparenz von 94,0 % und einen Haze von 1,9 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

10 Beispiel 5

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 220 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 280000 g/mol und einer Glasstemperatur von 80 °C wird kontinuierlich als 6 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine 50 Gew%ige Lösung eines anderen amorphen

15 Polyolefins der Glasstemperatur von 65 °C (Handelsname: Escorez 5320) in Dekalin so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 10 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besitzt einen Transparenz von 92,9 % und einen Haze von 3,0 %.

- 20 Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

Beispiel 6

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 80 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 100000 g/mol und einer Glasstemperatur von 80 °C wird kontinuierlich als 6 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese

25 Lösung wird nun kontinuierlich eine 50 Gew%ige Lösung eines anderen amorphen Polyolefins der Glasstemperatur von 65 °C (Handelsname: Escorez 5320) in Dekalin so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 25 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus

Beispiel 2

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 220 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 280000 g/mol und einer Glasstemperatur von 70 °C wird kontinuierlich als 6 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine Schmelze eines anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C in Exxsol so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 15 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt zeichnet sich durch eine hohe Transparenz und geringe Lichtstreuung aus, Anzeichen für eine gute Homogenität. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besitzt eine Transparenz von 93,0 % und einen Haze von 2,8 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

15 Beispiel 3

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 130 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 120000 g/mol und einer Glasstemperatur von 85 °C wird kontinuierlich als 20 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine 50 Gew%ige Lösung eines anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C in Dekalin so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 25 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besitzt eine Transparenz von 93,5 % und einen Haze von 2,4 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

Beispiel 4

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 130 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 120000 g/mol und einer Glasstemperatur von 135 °C wird

Molmasenverteilung bietet nun die Möglichkeit, die guten mechanischen und rheologischen Eigenschaften der höhermolekularen Polyolefine mit der hervorragenden Verarbeitungsfähigkeit von niedermolekularen Polymeren zu kombinieren.

- 5 Das erfindungsgemäßen bimodale oder multimodale Gemisch kann besonders zur Herstellung von Filmen mit besserer Spannungsrißbeständigkeit und mit verringertem Gelanteil, optischen Speichermedien (CD, DVD) mit erhöhter Fließfähigkeit und guter Chemikalienresistenz, Flaschen und Behälter mit verbesserter Spannungsrißbeständigkeit und Chemikalienresistenz,
- 10 Kunststoffartikeln mit besserer Sterilisierbarkeit durch Heißdampf, Gammastrahlen, oder Elektronenstrahlen, Tonerbinder mit besseren Fixierungseigenschaften z.B. breiteres anti-offset-window und höhere Druckgeschwindigkeit, Filmen und Spritzgußartikeln mit höherer Elastizität und Steifigkeit, Überzügen mit erhöhter Spannungrißbeständigkeit und Chemikalienresistenz und Filmen mit verbesserten
- 15 Barriereeigenschaften verwendet werden.

Die Erfindung wird nun anhand einiger Beispiele näher beschrieben:

Beispiel 1

- Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 220 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 280000 g/mol und einer Glasatemperatur von 70 °C wird kontinuierlich
- 20 als 6 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine 50 Gew%ige Lösung eines anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glasatemperatur von 65 °C in Dekalin so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 8 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse
- 25 beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besitzt eine Transparenz von 93,3 % und einen Haze von 2,5 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

Verfahrensablauf 3 gemäß Abbildung 3 arbeitet bevorzugt mit einem Reaktor, in dem das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol durch Lösungspolymerisation hergestellt wird. Die anderen Bestandteile der Mischung werden im Auslauf als Polymerlösung bevorzugt in einem

- 5 Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Konzentration von 1 bis 100 Gewichtsprozent zudosiert. Im Falle einer Lösung mit 100 Gewichtsprozenten an Polymer liegt eine Polymerschmelze vor. Anschließend wird die gemeinsame Lösung homogenisiert und das Lösungsmittel abgetrennt.

- Verfahrensablauf 4 arbeitet bevorzugt mit einem Reaktor, in dem das amorphe
10 Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol und die anderen Bestandteile der Mischung durch Einsatz einer Katalysatorkombination gleichzeitig durch Lösungspolymerisation hergestellt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel abgetrennt.

- Verfahrensablauf 5 arbeitet bevorzugt mit einem Reaktor, in dem das amorphe
15 Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol und die anderen Bestandteile der Mischung durch zeitlich periodische Variation der Reglerkonzentration bevorzugt Wasserstoff, Propylen, α -Olefine oder Aluminiumalkyle so nacheinander hergestellt werden, daß über die mittlere Verweilzeit betrachtet eine konstante Molmassenverteilung erhalten wird.

- 20 Anschließend wird das Lösungsmittel abgetrennt.

Bevorzugt sind die Verfahrensvarianten 1 bis 3.

- Allgemein sind die mechanischen und rheologischen Eigenschaften von Polymeren molmassenabhängig. Je größer das Molgewicht ist, desto höher sind Elastizität, Steifheit, Kriecheigenschaften, Viskosität, Schmelzestärke,
25 Spannungsrißbeständigkeit, Chemikalienresistenz usw.

Für viele Anwendungen ist die Verwendung von hochmolekularen, amorphen Polyolefinen mit enger Molmassenverteilung allerdings nicht möglich, da ihre Verarbeitungseigenschaften, hauptsächlich durch die geringe Fließfähigkeit, nur ungenügend sind. Die Verwendung von amorphen Polyolefinen mit breiter

bestimmten Molmassen sind relativ und beziehen sich auf eine Eichung mit engverteilten Polystyrolstandards.

Die hier beschriebenen Cycloolefincopolymere weisen gemäß DIN 53 728 Viskositätszahlen zwischen 5 und 5.000 ml/g auf. Bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 2000 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 1000 ml/g.

Die optischen Eigenschaften der Polymermischungen wurden an 1 mm dicken Preßplatten mit Hilfe eines Gardner Haze-gard plus gemäß ASTM D 1003 bestimmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches eines oder mehrerer amorpher Polyolefine unabhängig von der Differenz in der mittleren Molmasse und in der Molmassenverteilung der amorphen Polyolefine kann bevorzugt nach einem oder mehreren der Verfahrensabläufe 1 bis 5 erfolgen.

Verfahrensablauf 1 gemäß Abbildung 1 ist eine Parallelschaltung zweier ($z = 0$) oder mehrerer ($z > 0$) Reaktoren, wobei in einem Reaktor das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol durch Lösungspolymerisation hergestellt wird und in dem oder den anderen Reaktoren die anderen Bestandteile der Mischung erzeugt werden, Diese Reaktion muß nicht notwendigerweise in Lösung erfolgen. Anschließend wird die gemeinsame Lösung homogenisiert und das Lösungsmittel abgetrennt.

Verfahrensablauf 2 gemäß Abbildung 2 ist eine Reihenschaltung zweier ($z = 0$) oder mehrerer ($z > 0$) Reaktoren, wobei im ersten Reaktor das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol durch Lösungspolymerisation hergestellt wird und in den nachfolgenden Reaktoren die anderen Bestandteile der Mischung erzeugt werden. Vor jedem Reaktor kann jeweils noch Katalysator, Cokatalysator und Monomere individuell zudosiert werden. Anschließend wird die gemeinsame Lösung homogenisiert und das Lösungsmittel abgetrennt.

[2,2,4-Trimethyl-4-(η^5 -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

Die Herstellung der Cycloolefincopolymere kann auch auf anderen, nachfolgend kurz skizzierten Wegen erfolgen: Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganylen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschrieben. EP-A-0 156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis.

Die Cycloolefincopolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte hergestellt werden.

Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können (DE-A-42 05 416).

Cycloolefincopolymere sind bevorzugt amorphe, transparente Werkstoffe. Die Wärmeformbeständigkeiten der Cycloolefincopolymere lassen sich in einem weiten Bereich einstellen. Als Anhaltspunkt für die Wärmeformbeständigkeit, wie sie nach ISO 75 Teil 1 und Teil 2 an Spritzgußformkörpern bestimmt werden kann, läßt sich für Cycloolefincopolymere die Glasübergangstemperatur gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 heranziehen. Die beschriebenen Cycloolefincopolymere weisen Glasübergangstemperaturen zwischen -50 und 220 °C auf. Bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 0 und 180 °C, besonders bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 40 und 180 °C.

Die mittlere Molmasse der Cycloolefincopolymere läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern. Die erfindungsgemäß zu verwendenden

Cycloolefincopolymere weisen massenmittlere Molmassen M_w zwischen 1.000 und 10.000.000 g/mol auf. Bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5.000 und 5.000.000 g/mol, besonders bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5.000 und 1.200.000 g/mol. Diese mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) in Chloroform bei 35°C mit Hilfe eines RI Detektors

- Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid, 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid, [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 5 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 10 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 15 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 20 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
- 25 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -3'-methyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid, [4-(η^5 -3'-benzyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
- 30 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid,

Cycloolefincopolymere geeignet sind, sind beschrieben in US-A-5,008,356, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422. Auf diese Referenzen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die Offenbarung dieser Referenzen ist somit Bestandteil der vorliegenden Patentanmeldung.

- 5 Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:
rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
10 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
15 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
20 rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid,
Phenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
25 Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
30 Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,

bevorzugt Norbornen oder Tetracyclododecen.

Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen

Doppelbindungen wie α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt

- 5 Ethylen oder Propylen. Außerordentlich bevorzugt sind Norbornen/ Ethylen- und Tetracyclododecen/ Ethylen-Copolymere.

Bevorzugt einsetzbar sind auch Terpolymere wobei besonders bevorzugt sind

Norbornen/Vinylnorbornen/ Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-,

Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/ Ethylen-,

- 10 Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere oder Norbornen/Dicyclopentadien/Ethylen.

Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen,

bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%,

vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der

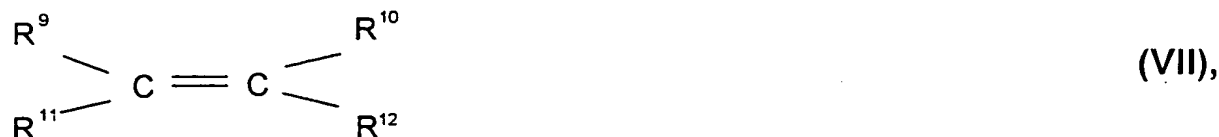
- 15 Formel VII beträgt 0 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 5 bis 80 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 3 bis 75 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers.

- 20 Weitere geeignete erfindungsgemäß einzusetzende amorphe Polymere werden in EP-A-317262 beschrieben. Hydrierte Polymere und Copolymere, wie von Styrol oder Dicyclopentadien und anderen amorphen Polyolefinen sind ebenfalls geeignet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefincopolymere können hergestellt

werden bei Temperaturen von -78 bis 200 °C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar,

- 25 in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

Außerdem können die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefincopolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII

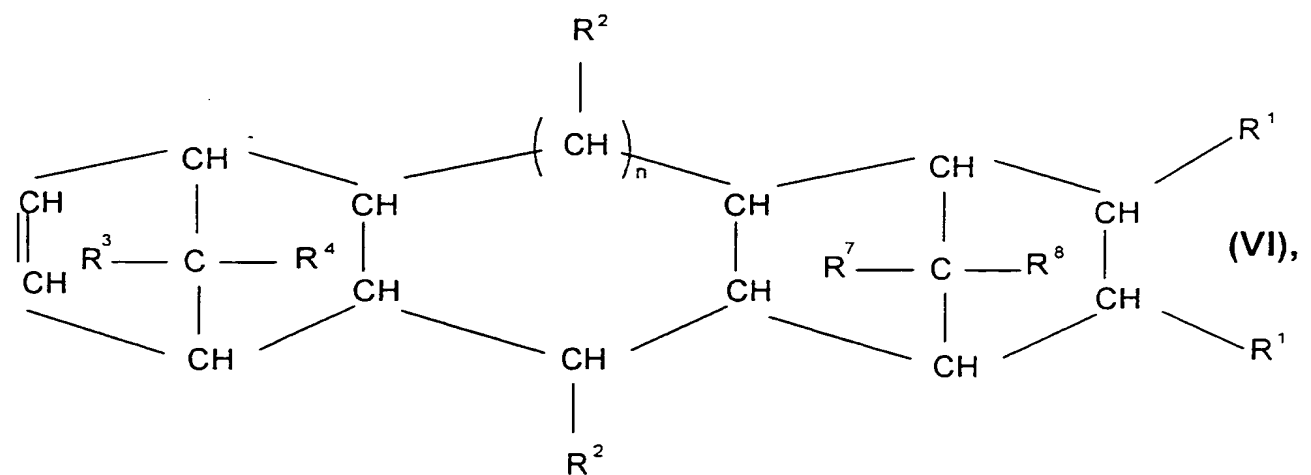
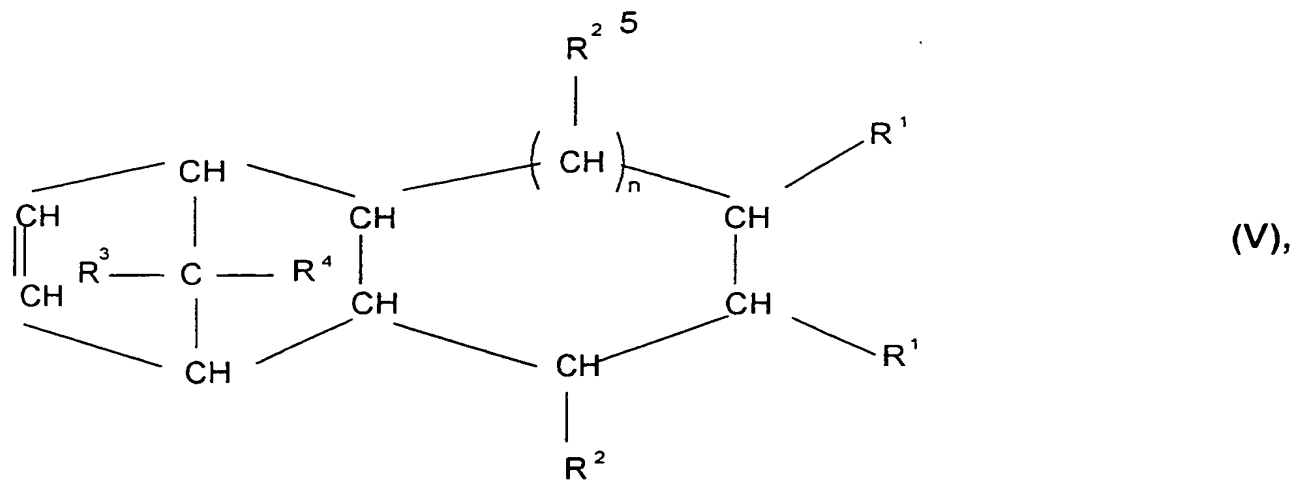


worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Bei den cyclischen Olefinen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen, eingeschlossen.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

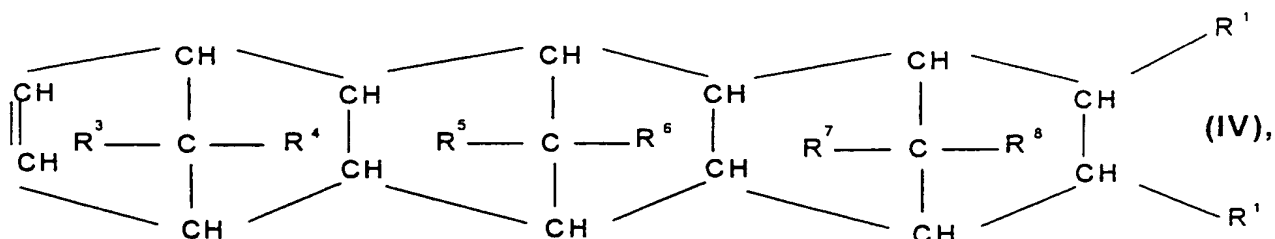
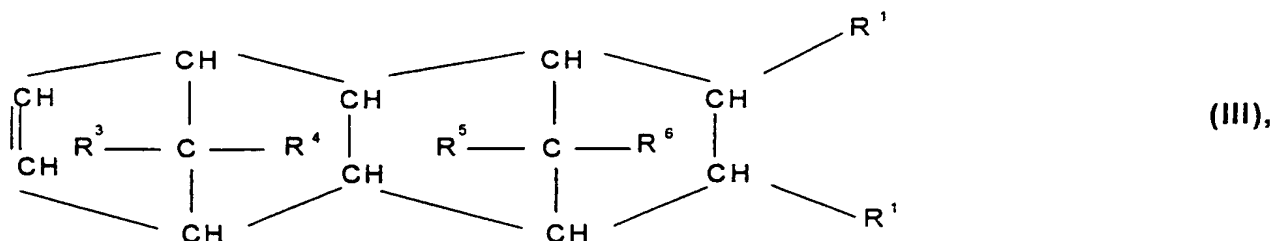
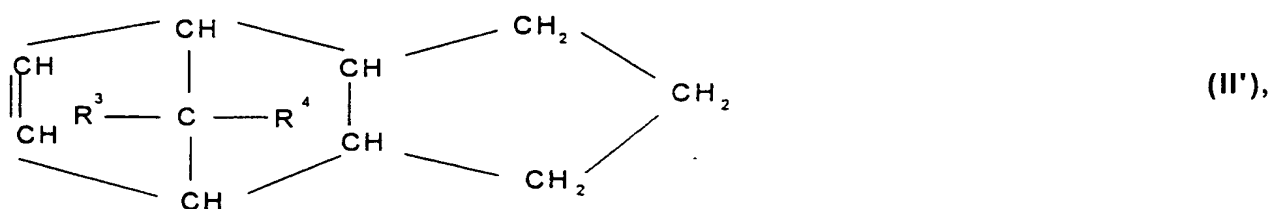
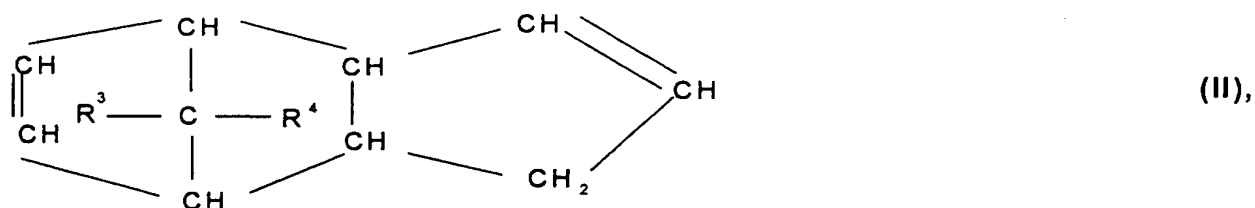
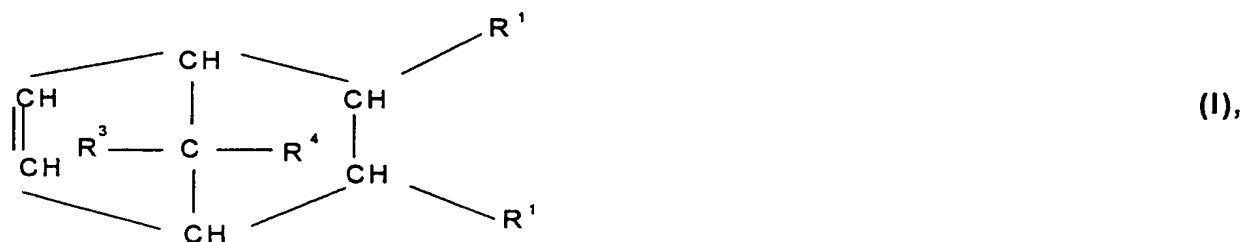
Besonders bevorzugt sind Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von Olefinen mit Norbornengrundstruktur, bevorzugt Norbornen, Tetracyclododecen, Vinylnorbornen oder Norbornadien, besonders



worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C₁-C₈-Alkylrest, C₆-C₁₈-Arylrest, C₇-C₂₀-Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C₂-C₂₀-Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R¹ bis R⁸ in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend gegebenenfalls bis zu 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII

Das bimodale oder multimodale Gemisch enthält mindestens ein Cycloolefincopolymer, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte

- 5 Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wirtschaftliches und umweltfreundliches kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches eines oder mehrerer amorpher Polyolefine bereitzustellen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches amorpher Polyolefine unabhängig von der Differenz in der mittleren Molmasse und in der Molmassenverteilung der amorphen Polyolefine, wobei mindestens ein amorphes Polyolefin mit hoher Molekularmasse mit mindestens einem amorphen Polyolefin mit niedriger Molekularmasse in Lösung in Kontakt gebracht und gemischt wird und das Lösungsmittel anschließend entfernt wird.

Erfindungsgemäß ist ein Verfahren bevorzugt, wobei das amorphe Polyolefin mit hoher Molekularmasse eine VZ > 80 ml/g eine M_w von > 90000 g/mol, bevorzugt eine VZ > 120 ml/g eine M_w von > 120000 g/mol, besonders bevorzugt ein VZ > 150 ml/g eine M_w von > 150000 g/mol aufweist. Solche Polyolefine sind in der Schmelze nur noch äußerst schwierig verarbeitbar.

Erfindungsgemäß ist ein Verfahren besonders bevorzugt, wobei das amorphe Polyolefin mit hoher Molekularmasse ein Cycloolefincopolymer ist. Cycloolefincopolymere sind mittels Metallocenkatalysatoren oder anderen Übergangsmetallverbindungen technisch gut herstellbar.

Aus WO 98/29783 ist ein Toner mit breiter Molmassenverteilung (bi-, multimodal, breite Verteilung ohne separierte Peaks) bekannt. Die Herstellung des Basismaterials sowie die Mischung erfolgten diskontinuierlich. Der höhermolekulare Anteil hatte eine M_w von 100.000g/mol und eine VZ von 130ml/g, demnach etwas
5 höher als in EP-A-0 843 223. Bei noch größeren Unterschieden in der Molmasse der Blendkomponenten unterscheiden sich die Schmelzeviskositäten so stark, daß die Herstellung eines homogenen Blends über die Schmelze nur noch äußerst schwierig möglich ist.

Aus EP-A-0 128 045 ist ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Polyolefinen
10 bekannt. Das Katalysatorsystem zur Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen besteht aus zwei verschiedenen Metallocenen. Der Prozeß der homogenen Katalyse und das dabei entstehende Polyethylen mit einer Polydispersität zwischen 2 und 50 wird ebenfalls beschrieben. Entsprechende Katalysatorsysteme zur Herstellung
amorpher Cycloolefincopolymere sind dagegen nur äußerst schwierig zu finden:

15 Einerseits müssen sie die Reaktion hochspezifisch katalysieren, ohne daß lichtstreuenden Nebenprodukte gebildet werden, welche die Transparenz des Werkstoffes einschränken. Andererseits sollten diese Katalysatoren das gleiche Copolymerisationsdiagramm zeigen, damit unter identischen Reaktionsbedingungen ein Kunststoff mit nur einer makroskopisch beobachtbaren Glasübergangstemperatur
20 gebildet wird.

Aus WO 96/18662 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen bekannt, wobei die erste Stufe in einem Schlaufenreaktor in einem niedrig siedendem Kohlenwassertoff, die zweite Stufe ebenfalls in einem Schlaufenreaktor in einem Lösungsmittel und die dritte Stufe in der Gasphase ausgeführt wird. In jeder Stufe
25 kann noch Katalysator, Cokatalysator, Ethylen oder Wasserstoff zugegeben werden. In der ersten Stufe wird der höhermolekulare Anteil hergestellt. Im Gasphasenreaktor kann auch ein C_4 - C_8 - α - Olefin als Comonomer zugegeben werden. Dieses Verfahren ist nicht auf die Herstellung von Cycloolefincopolymeren übertragbar, da Gasphasenreaktoren für flüssige Comonomere ungeeignet sind. Darüber hinaus
30 sollten die Katalysatoren die Reaktion hochspezifisch katalysieren, ohne daß sich lichtstreuende Nebenprodukte bilden.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung amorpher Polyolefine mit breiter Molmassenverteilung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Gemischen amorpher Polyolefine mit breiter Molmassenverteilung und einheitlicher
5 Glastemperatur.

Zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches amorpher Polyolefine müssen zwei oder mehrere Polyolefine mit unterschiedlichen Molmassen gemischt und homogenisiert werden. Bei einem geringen Unterschied der Molmassen der Ausgangskomponenten und infolgedessen geringem Unterschied
10 der Schmelzeviskositäten kann der Mischvorgang in der Schmelze erfolgen. Dies geschieht bei der Extrusion. Ab einer gewissen Differenz der Schmelzviskositäten kann eine homogene Vermischung amorpher Polyolefine in der Schmelze jedoch nicht mehr erfolgen. Nach Karam, Bellinger, Ind. A. Chem. Eng. Fund 7(1968) 4, 571-581 ist diese Grenze erreicht, wenn das Viskositätsverhältnis von Neben- und
15 Hauptbestandteil der Mischung kleiner als 0,005 und größer als 4 ist. Dem effektivem Einmischen eines höhermolekularen Polymeren in eine niedermolekulare Matrix über die Schmelze sind demnach enge Grenzen gesetzt. Das Schmelzemischen kann nur durch eine Reihenschaltung von Schmelzemischern erfolgen. Ein solches Verfahren bedingt allerdings hohe Investitions- und Prozeßkosten, ist also nur wenig
20 wirtschaftlich.

Aus EP-A-0 843 223 ist ein bimodaler Toner bekannt. Die Herstellung des Gemisches erfolgt diskontinuierlich. Der höhermolekulare Anteil weist eine Molekulargewichtsveteilung (M_w) von 70.000 g/mol, eine Viskositätszahl (VZ) von 80 ml/g und eine Glastemperatur größer 70 °C. Die Herstellung des Toners erfolgt durch
25 Mischen der Ausgangskomponenten in der Schmelze. Bei größeren Unterschieden in der Molmasse der Blendkomponenten unterscheiden sich die Schmelzeviskositäten so stark, daß die Herstellung eines homogenen Blends über die Schmelze nur noch sehr schwierig möglich ist.



Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches von amorphen Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse, wobei mindestens ein amorphes Polyolefin mit hoher Molekularmasse mit mindestens einem amorphen Polyolefin mit niedriger Molekularmasse in Lösung in Kontakt gebracht und gemischt werden und das Lösungsmittel anschließend entfernt wird.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

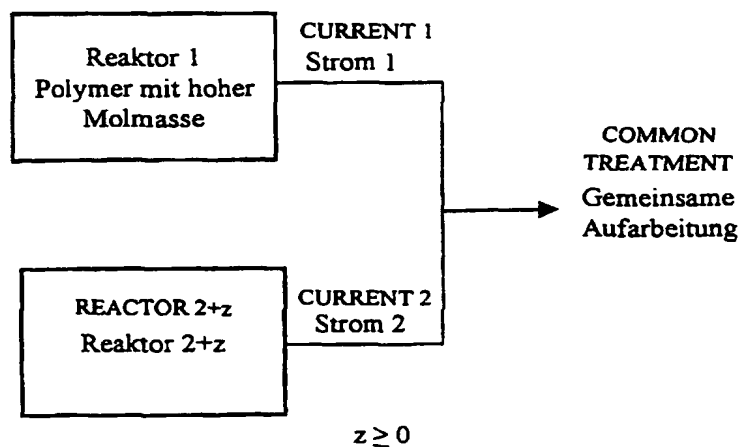
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02481 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/04, C08F 232/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05759
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2000 (21.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 29 809.2 30. Juni 1999 (30.06.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B 43, D-65451 Kelsterbach (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OSAN, Frank [DE/DE]; Hattersheimerstrasse 29, D-65779 Kelkheim (DE). BERGER, Klaus [DE/DE]; Starkeradweg 8, D-65843 Sulzbach (DE). RUCHATZ, Dieter [DE/DE]; Schmalenfeldweg 5a, D-42579 Heiligenhaus (DE). STARK, Oliver [DE/DE]; Dekan-Schuster-Strasse 47, D-63110 Rodgau (DE). NAKAMURA, Toru [JP/JP]; 13-201, Tsukushino 3 chome, Abiko-shi, Chiba 270-1164 (JP).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AMORPHOUS POLYOLEFINS WITH A WIDE MOLE WEIGHT DISTRIBUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG AMORPHER POLYOLEFINE MIT BREITER MOLMASSENVERTEILUNG



1 REACTOR 1
POLYMER OF HIGH MOLECULAR WEIGHT

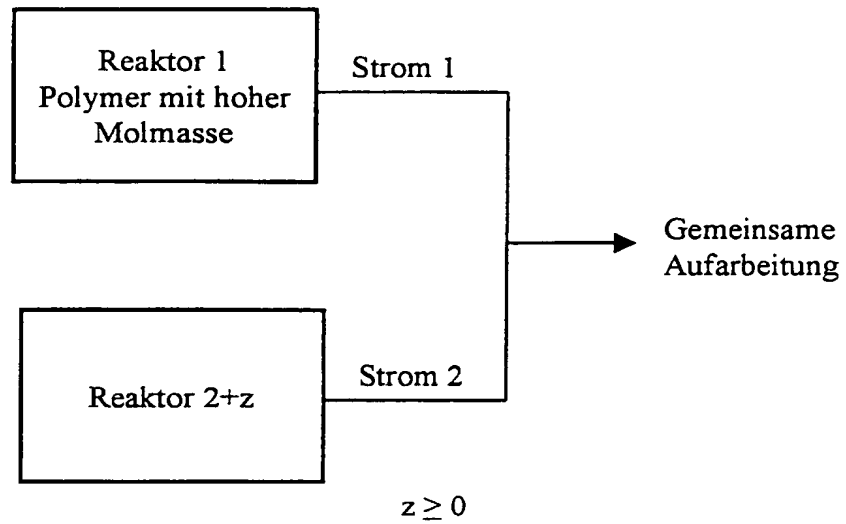
(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a bimodal or multimodal mixture of amorphous polyolefins of different mole weights. According to the inventive method, at least one amorphous polyolefin of high molecular weight is contacted in a solution with at least one amorphous polyolefin of low molecular weight and is mixed and the solvent is removed.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/02481 A1

1/2

Abbildung 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Abbildung 2

2/2

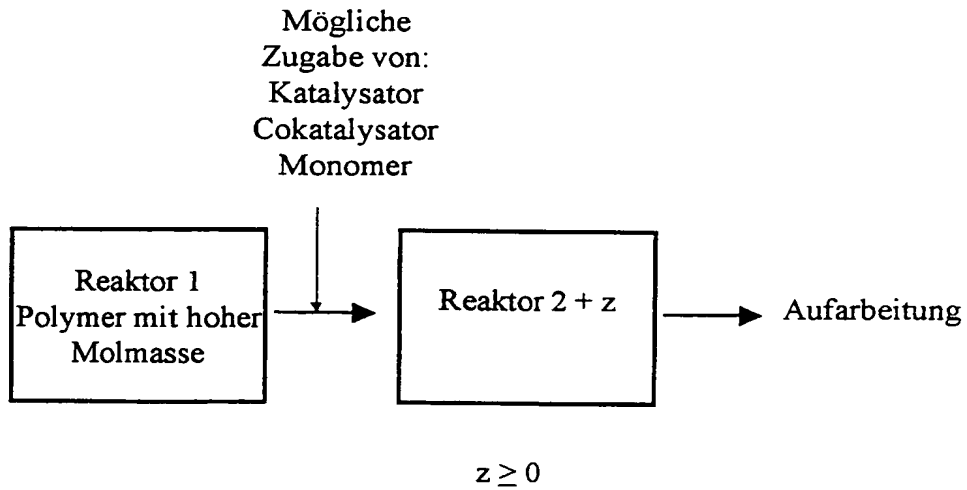
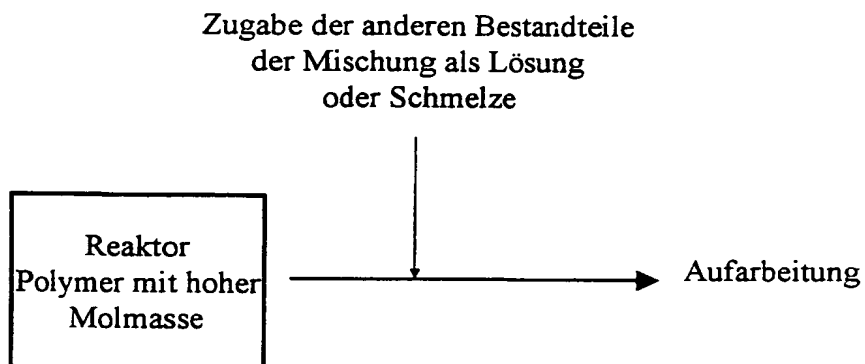


Abbildung 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/04 C08F232/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 5 658 992 A (EHLERS JENS ET AL) 19 August 1997 (1997-08-19) abstract; claims 1-5 column 3, line 51-55 column 3, line 12-17 | 1,2 |
| X | DE 196 33 641 A (HOECHST AG) 26 February 1998 (1998-02-26) abstract; claims 1-11 page 6, line 52-60; table 2 | 1-5 |
| Y | US 5 869 586 A (WELLER THOMAS ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) abstract; claims 1-11 column 9, line 57 -column 10, line 10; table 1 | 1-10 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2000

Date of mailing of the international search report

25/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05759

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | US 5 498 677 A (WELLER THOMAS ET AL) 12 March 1996 (1996-03-12) abstract; claims 1-12 column 7, line 15-20; claim 12; table 1 --- | 1-10 |
| A | EP 0 849 074 A (HOECHST AG ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 24 June 1998 (1998-06-24) abstract; claims 1-8 ----- | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05759

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| US 5658992 A | 19-08-1997 | DE 4309456 A AT 154375 T BR 9401198 A CA 2119207 A DE 59403069 D EP 0617081 A ES 2105380 T JP 2534455 B JP 6322190 A SG 44823 A | 29-09-1994 15-06-1997 25-10-1994 25-09-1994 17-07-1997 28-09-1994 16-10-1997 18-09-1996 22-11-1994 19-12-1997 |
| DE 19633641 A | 26-02-1998 | CN 1227575 A WO 9807768 A EP 0920465 A | 01-09-1999 26-02-1998 09-06-1999 |
| US 5869586 A | 09-02-1999 | DE 19546500 A CA 2192771 A CN 1151995 A EP 0779306 A JP 9176223 A US 6020444 A | 19-06-1997 14-06-1997 18-06-1997 18-06-1997 08-07-1997 01-02-2000 |
| US 5498677 A | 12-03-1996 | DE 4304311 A AT 165848 T CA 2115194 A DE 59405872 D EP 0610813 A ES 2119915 T JP 6336508 A | 18-08-1994 15-05-1998 13-08-1994 10-06-1998 17-08-1994 16-10-1998 06-12-1994 |
| EP 0849074 A | 24-06-1998 | DE 19652774 A CA 2225186 A JP 10237129 A | 25-06-1998 19-06-1998 08-09-1998 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05759

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L23/04 C08F232/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 5 658 992 A (EHLERS JENS ET AL) 19. August 1997 (1997-08-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5 Spalte 3, Zeile 51-55 Spalte 3, Zeile 12-17 --- | 1,2 |
| X | DE 196 33 641 A (HOECHST AG) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 Seite 6, Zeile 52-60; Tabelle 2 --- | 1-5 |
| Y | US 5 869 586 A (WELLER THOMAS ET AL) 9. Februar 1999 (1999-02-09) Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 Spalte 9, Zeile 57 -Spalte 10, Zeile 10; Tabelle 1 --- -/- | 1-10 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | US 5 498 677 A (WELLER THOMAS ET AL) 12. März 1996 (1996-03-12) Zusammenfassung; Ansprüche 1-12 Spalte 7, Zeile 15-20; Anspruch 12; Tabelle 1 ---- | 1-10 |
| A | EP 0 849 074 A (HOECHST AG ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 24. Juni 1998 (1998-06-24) Zusammenfassung; Ansprüche 1-8 ----- | 1-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05759

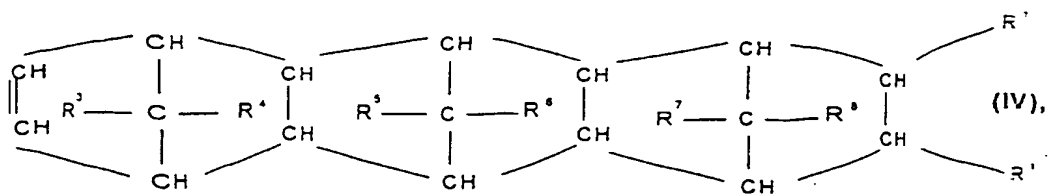
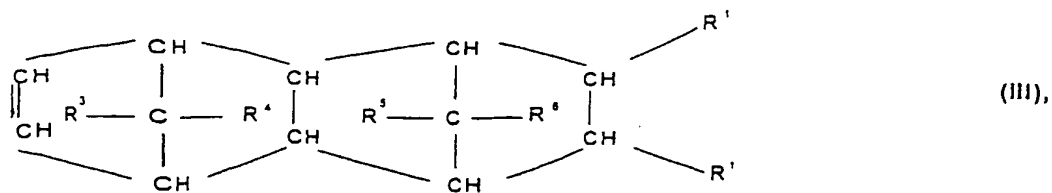
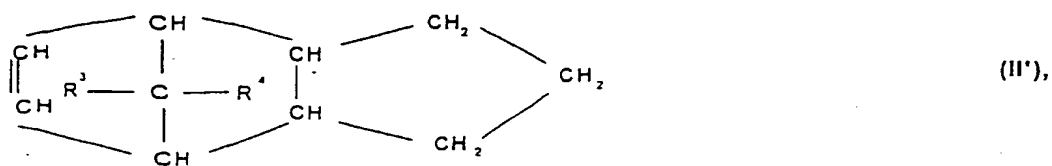
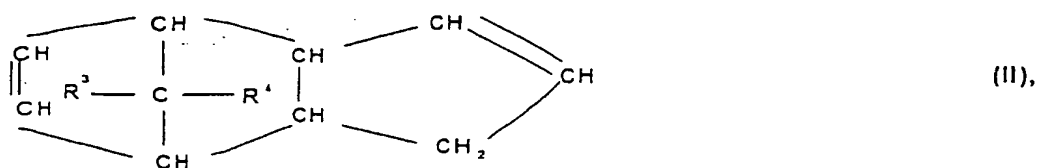
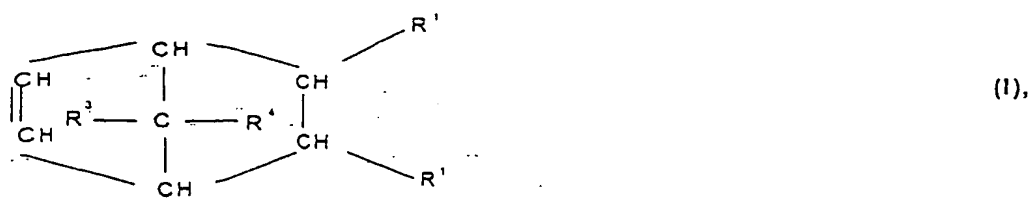
| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| US 5658992 A | 19-08-1997 | DE 4309456 A AT 154375 T BR 9401198 A CA 2119207 A DE 59403069 D EP 0617081 A ES 2105380 T JP 2534455 B JP 6322190 A SG 44823 A | 29-09-1994 15-06-1997 25-10-1994 25-09-1994 17-07-1997 28-09-1994 16-10-1997 18-09-1996 22-11-1994 19-12-1997 |
| DE 19633641 A | 26-02-1998 | CN 1227575 A WO 9807768 A EP 0920465 A | 01-09-1999 26-02-1998 09-06-1999 |
| US 5869586 A | 09-02-1999 | DE 19546500 A CA 2192771 A CN 1151995 A EP 0779306 A JP 9176223 A US 6020444 A | 19-06-1997 14-06-1997 18-06-1997 18-06-1997 08-07-1997 01-02-2000 |
| US 5498677 A | 12-03-1996 | DE 4304311 A AT 165848 T CA 2115194 A DE 59405872 D EP 0610813 A ES 2119915 T JP 6336508 A | 18-08-1994 15-05-1998 13-08-1994 10-06-1998 17-08-1994 16-10-1998 06-12-1994 |
| EP 0849074 A | 24-06-1998 | DE 19652774 A CA 2225186 A JP 10237129 A | 25-06-1998 19-06-1998 08-09-1998 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

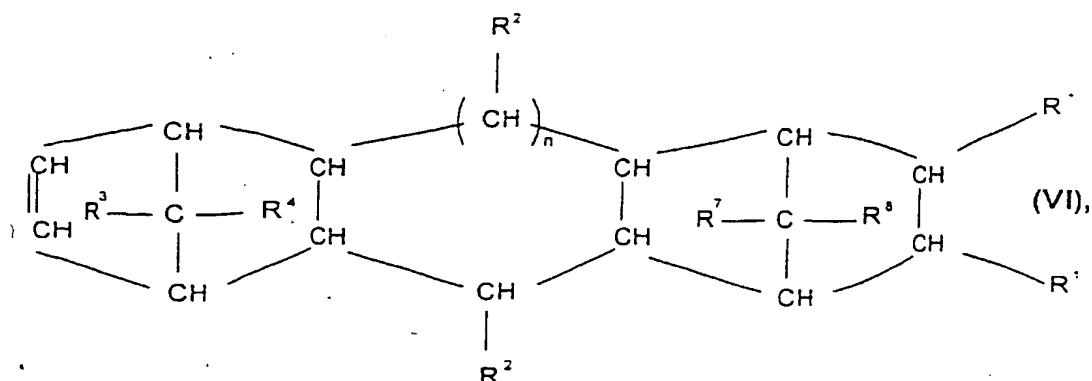
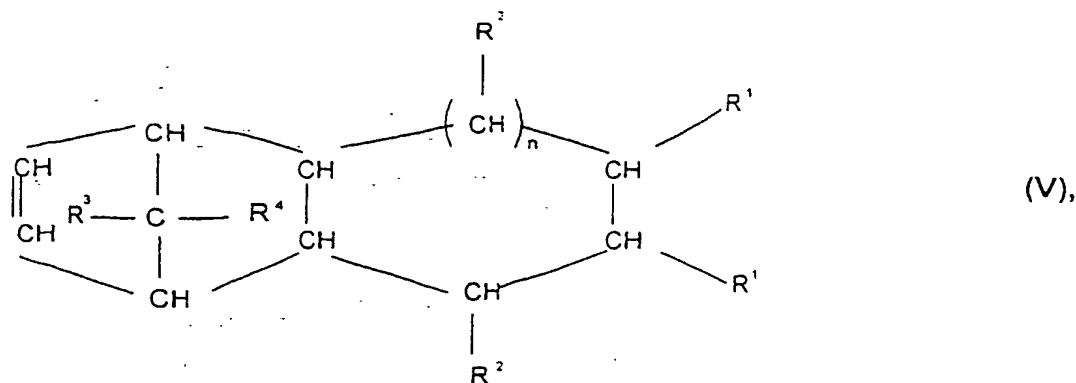
Claims

1. A process for producing a bimodal or multimodal
5 mixture of two or more amorphous polyolefins having a
different molar mass, wherein at least one amorphous
polyolefin having a high molar mass is brought into
contact and mixed with at least one amorphous
polyolefin having a low molar mass in solution.
10
2. The process as claimed in claim 1, wherein the
amorphous polyolefin having a high molar mass has a VN
of > 80 ml/g and an M_w of > 90,000 g/mol, preferably a
VN of > 120 ml/g and an M_w of > 120,000 g/mol,
15 particularly preferably a VN of > 150 ml/g and an M_w of
> 150,000 g/mol.
3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the
amorphous polyolefin is a cycloolefin copolymer.
20
4. The process as claimed in one or more of claims 1 to
3, wherein the bimodal or multimodal mixture comprises
at least one cycloolefin copolymer comprising from 0.1
to 100% by weight, based on the total mass of the
25 cycloolefin copolymer, of polymerized units derived
from at least one polycyclic olefin of the formula I,
II, II', III, IV, V or VI.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)



where $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ and R^8 are identical or different and are each a hydrogen atom or a C_1 - C_{20} -hydrocarbon radical such as a linear or branched C_1 - C_8 -alkyl radical, a C_6 - C_{18} -aryl radical, a C_7 - C_{20} -alkylenearyl radical or a cyclic or acyclic C_2 - C_{20} -alkenyl radical or form a saturated, unsaturated or aromatic ring, where identical radicals R^1 to R^8 in the various formulae I to VI can have different meanings, and n can be from 0 to 5, and, if desired, up to 99.9% by weight, based on the total mass of the cycloolefin copolymer, of polymerized units derived from one or more acyclic olefins of the formula VII



where R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are identical or different and are each a hydrogen atom, a linear, branched, saturated

THIS PAGE BLANK (USPTO)

or unsaturated C₁-C₂₀-hydrocarbon radical such as a C₁-C₈-alkyl radical or a C₆-C₁₈-aryl radical.

5. The process as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the cycloolefin copolymers further comprise up to 45% by weight, based on the total mass of the cycloolefin copolymer, of polymerized units derived from one or more monocyclic olefins of the formula VIII



where m is from 2 to 10.

6. The process as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the cyclic and polycyclic olefins contain one or more of the groups halogen, hydroxyl, ester, alkoxy, carboxy, cyano, amido, imido and silyl.

7. The process as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherein the cycloolefin copolymers comprise polymerized units derived from polycyclic olefins of the formula I or III and polymerized units derived from acyclic olefins of the formula VII.

8. The process as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein the cycloolefin copolymers comprise polymerized units derived from olefins having a norbornene skeleton, preferably from norbornene, tetracyclododecene, vinylnorbornene or norbornadiene.

9. The process as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein the cycloolefin copolymers comprise polymerized units derived from acyclic α-olefins having from 2 to 20 carbon atoms, preferably ethylene or propylene, particularly preferably ethylene.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10. Finished plastic parts produced from a bimodal or multimodal mixture of two or more amorphous polyolefins having a different molar mass which has been produced by a process as claimed in one or more of claims 1 to 9.

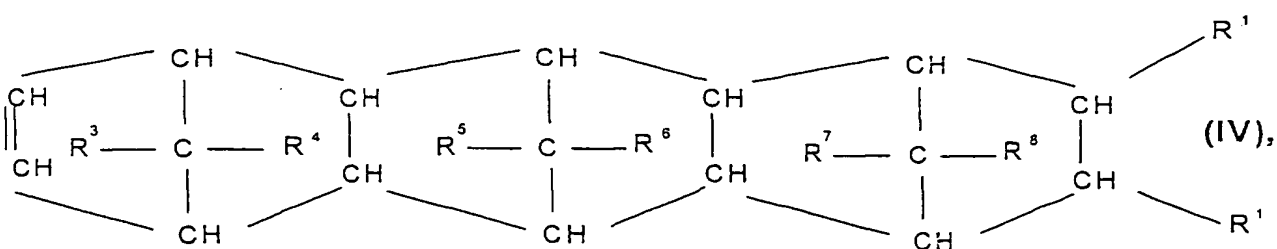
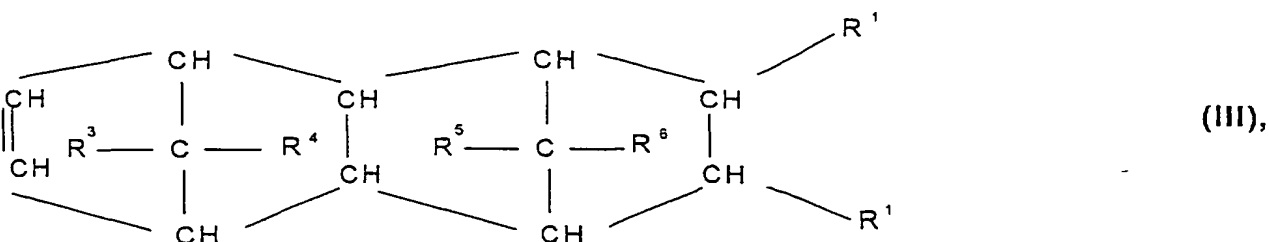
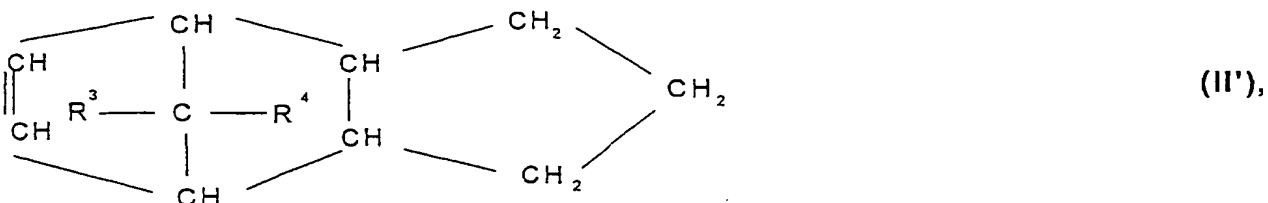
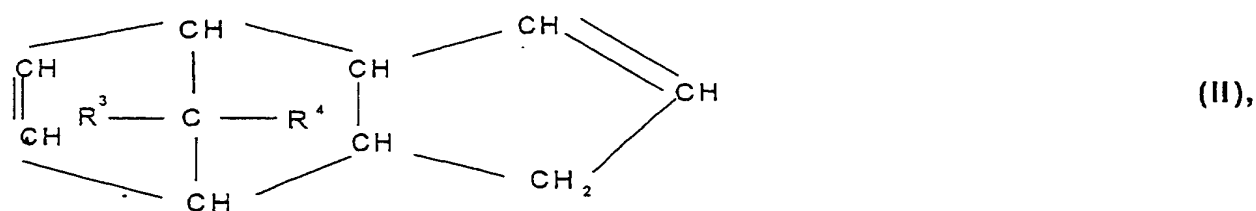
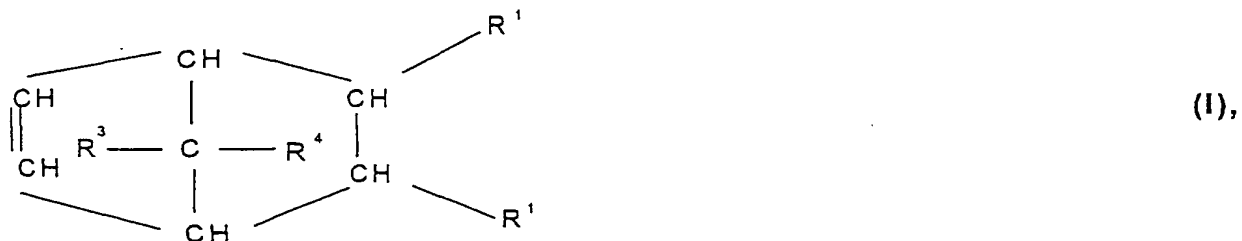
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche

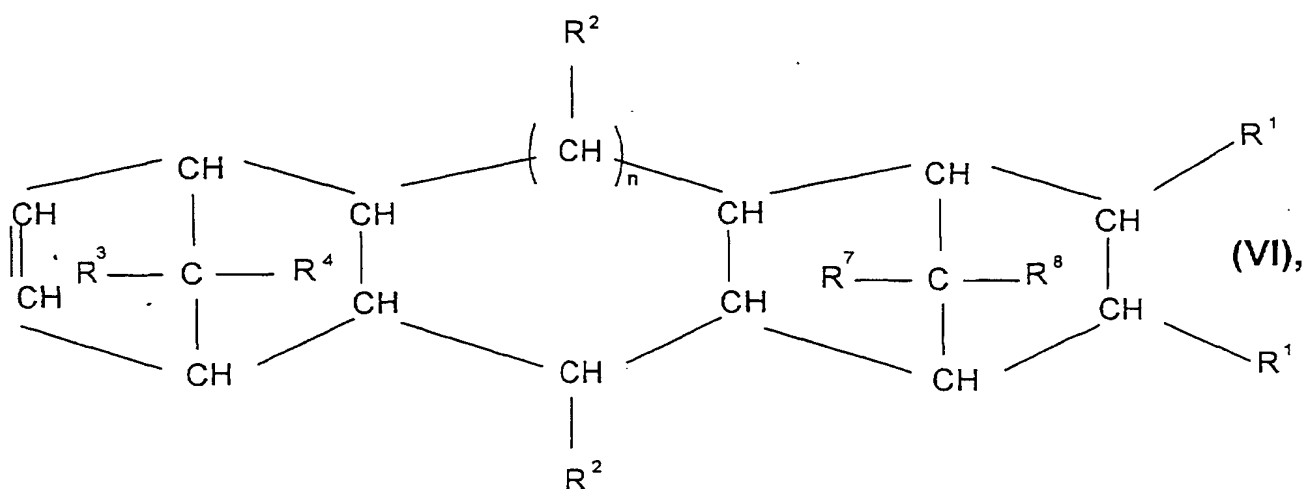
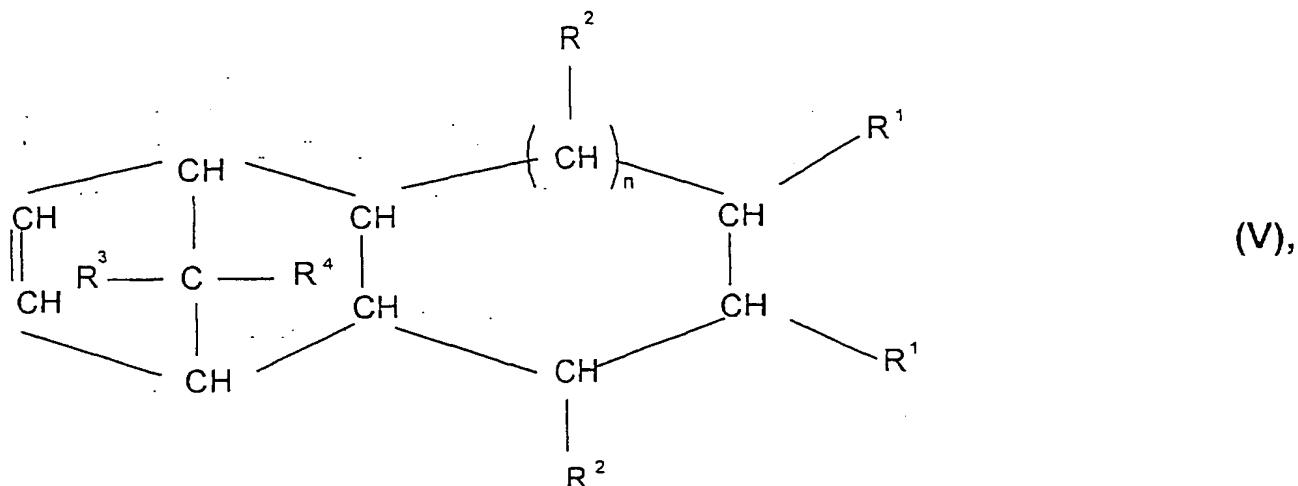
1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches von zwei oder mehreren amorphen Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse, wobei das Viskositätsverhältnis von mindestens zwei amorphen Polyolefinen unterschiedlicher Molmasse kleiner als 0,005 und größer als 4 ist, und wobei a) durch Parallelschaltung oder Reihenschaltung zweier oder mehrerer Reaktoren, bei denen in einem Reaktor das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse durch Lösungspolymerisation hergestellt wird und in den anderen Reaktoren die anderen Bestandteile der Mischung erzeugt werden, die Polyolefine in Lösung gemischt werden, oder b) in einem Reaktor, in dem das das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse durch Lösungspolymerisation hergestellt wird und im Auslauf des Reaktors die anderen Bestandteile der Mischung in Form einer Polymerlösung zudosiert werden, und die gemäß a) oder b) erhaltene Lösung des Polymergemisches homogenisiert und das Lösungsmittel abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 80 ml/g und eine M_w von > 90 000 g/mol aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 100 ml/g und eine M_w von > 100 000 g/mol aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 120 ml/g und eine M_w von > 120 000 g/mol aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 150 ml/g, eine M_w von > 150 000 g/mol aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das amorphe Polyolefin ein Cycloolefincopolymer ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei das bimodale oder multimodale Gemisch mindestens ein Cycloolefincopolymer, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



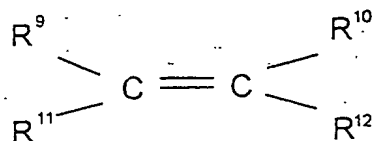
THIS PAGE BLANK (USPTO)



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und gegebenenfalls

enthaltend bis zu 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII

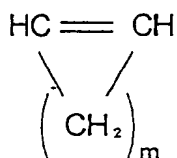
THIS PAGE BLANK (USE)



(VII),

worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{15} -Arylrest bedeuten, enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Cycloolefincopolymere bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



(VIII),

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die cyclischen und polycyclischen Olefine eine oder mehrere der Gruppen Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen aufweisen.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII, enthalten.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei die

Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten



THIS PAGE BLANK (USPTO)

von Olefinen mit einer Norbornengrundstruktur, bevorzugt von Norbornen, Tetracyclododecen, Vinylnorbornen oder Norbornadien.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei die

- 5 Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Ethylen oder Propylen, besonders bevorzugt Ethylen.

10

15

20

"Express Mail" mailing label
number ET284672057

Date of Deposit

-DECEMBER 18, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Assessor" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to the
Assistant Commissioner for Patents, P.O.
Box-2327, Arlington, VA 22202.

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Carrie A. McPherson

PCT

ANTRAG

Receiving Office Request Form

(4) pages 1999/G-014

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird

10/018847

PCT/EP 00 / 05759

Internationales Aktenzeichen

21 JUN 2000

Internationales Anmeldedatum

(21.06.2000)

EUROPEAN PATENT OFFICE

PCT INTERNATIONAL APPLICATION

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) 1999/G014

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Verfahren zur Herstellung amorpher Polyolefine mit breiter Molmassenverteilung

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Ticona GmbH
An der B 43

D-65451 Kelsterbach
Deutschland

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.: (069) 305-7435

Telefaxnr.: 069 305-30786

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

OSAN, Frank
HATTERSHEIMERSTR. 29
65779 KELKHEIM
Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☐ Anwalt

☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Ticona GmbH
Patent- und Lizenzabteilung
Lyoner-Straße 38
D-60528 Frankfurt am Main
Deutschland

Telefonnr.: (069) 305-7435

Telefaxnr.: 069 305-30786

Fernschreibnr.:

☒ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und stattdessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

| | | |
|---|-----------------------------------|--|
| Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) BERGER, Klaus Starkeradweg 8 65843 Sulzbach Deutschland | | Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) |
| Staatsangehörigkeit (Staat): DE | Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE | |
| Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> Alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten | | |
| Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) RUCHATZ, Dieter Schmalenfeldweg 5a 42579 Heiligenhaus Deutschland | | Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) |
| Staatsangehörigkeit (Staat): DE | Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE | |
| Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> Alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten | | |
| Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) STARK, Oliver Dekan-Schuster-Str.47 63110 Rodgau Deutschland | | Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) |
| Staatsangehörigkeit (Staat): DE | Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE | |
| Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> Alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten | | |
| Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) NAKAMURA, Toru 13-201, Tsukushino 3 chome Abiko-shi, Chiba 270-1164 Japan | | Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) |
| Staatsangehörigkeit (Staat): JP | Sitz oder Wohnsitz (Staat): JP | |
| Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> Alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten | | |
| <input type="checkbox"/> Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben. | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden)

Regionales Patent

- ☐ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe, und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate..... | <input type="checkbox"/> LR Liberia..... |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien..... | <input type="checkbox"/> LS Lesotho..... |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien..... | <input type="checkbox"/> LT Litauen..... |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich..... | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg..... |
| <input type="checkbox"/> AU Australien..... | <input type="checkbox"/> LV Lettland..... |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan..... | <input type="checkbox"/> MA Marokko..... |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina..... | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau..... |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados..... | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar..... |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien..... | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien..... |
| <input type="checkbox"/> BR Brasilien..... | <input type="checkbox"/> MN Mongolei..... |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus..... | <input type="checkbox"/> MW Malawi..... |
| <input type="checkbox"/> CA Kanada..... | <input type="checkbox"/> MX Mexiko..... |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Schweiz und Liechtenstein..... | <input type="checkbox"/> NO Norwegen..... |
| <input type="checkbox"/> CN China..... | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland..... |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica..... | <input type="checkbox"/> PL Polen..... |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba..... | <input type="checkbox"/> PT Portugal..... |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik..... | <input type="checkbox"/> RO Rumänien..... |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland..... | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation..... |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark..... | <input type="checkbox"/> SD Sudan..... |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica..... | <input type="checkbox"/> SE Sweden..... |
| <input type="checkbox"/> EE Estland..... | <input type="checkbox"/> SG Singapur..... |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien..... | <input type="checkbox"/> SI Slowenien..... |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland..... | <input type="checkbox"/> SK Slowakei..... |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich..... | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone..... |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada..... | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan..... |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien..... | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan..... |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana..... | <input type="checkbox"/> TR Türkei..... |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia..... | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago..... |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatia..... | <input type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania..... |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn..... | <input type="checkbox"/> UA Ukraine..... |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien..... | <input type="checkbox"/> UG Uganda..... |
| <input type="checkbox"/> IL Israel..... | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika..... |
| <input type="checkbox"/> IN Indien..... | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan..... |
| <input type="checkbox"/> IS Island..... | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan..... | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien..... |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia..... | <input type="checkbox"/> ZA Südafrika..... |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan..... | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe..... |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea..... | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea..... | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan..... | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia..... | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka..... | |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH

☐ Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.

| Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr) | Aktenzeichen der früheren Anmeldung | Ist der frühere Anmeldung eine: | | |
|--|---|---------------------------------|--|---|
| | | ationale Anmeldung: Staat | regionale Anmeldung: * regionales Amt | internationale Anmeldung: Anmeldeamt |
| Zeile(1) 30. Jun 1999 (30.06.1999) | 19929809.2 | DE | | |
| Zeile(2) | | | | |
| Zeile(3) | | | | |

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsvereinbarung zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)
(falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen-
behörden für die Ausführung der internationalen Recherche
zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an;
der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere
Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder
von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr): Aktenzeichen: Staat(oder regionales Amt):

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält
die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag 4
Beschreibung(ohne
Sequenzprotokollteil): 19
Ansprüche: 5
Zusammenfassung: 1
Zeichnungen: 2
Sequenzprotokollteil
der Beschreibung
Blattzahl insgesamt: 31

Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

1. ☒ Blatt für die Gebührenberechnung
2. ☐ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
3. ☒ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
4. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
5. ☐ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch
folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
6. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
7. ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen
Material
8. ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
9. ☐ Sonstige (einzeln auflisten):

Abbildung der Zeichnungen, die
mit der Zusammenfassung
öffentlich werden soll (Nr.): 1

Sprache, in der die
internationale Anmeldung
eingereicht wird; Deutsch

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem
Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.



Dr. Gerhard Aulmich
AV. Nr. 40983

| Vom Anmeldeamt auszufüllen | | 2. Zeichnungen | |
|--|--|---|--|
| 1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung: | (2 1. 06. 00) 21 JUN 2000 | <input checked="" type="checkbox"/> einge- gangen: | |
| 3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung: | | <input type="checkbox"/> nicht ein- gegangen: | |
| 4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT: | | | |
| 5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA/ | 6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben | | |

| Vom Internationalen Büro auszufüllen |
|---|
| Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro: |

"Express Mail" mailing label
number ET284672057

Date of Deposit
-DECEMBER 18, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to the
Assistant Commissioner for Patents, P.O.
Box-2327, Arlington, VA 22202.

-Carrie A. McPherson-
(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Carrie A. McPherson